

N° D'ORDRE :

213

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

TRAN-HUU-THE

Licencié ès Sciences Physiques

Ingénieur E. F. T.

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SOLIDE MINÉRAL
PAR L'UTILISATION SIMULTANÉE DE MÉTHODES
PHYSICO-CHIMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 juin 1955 devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE *Président.*

R. PÂRIS
R. BERNARD
J. CUEILLERON

} *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIE EMMANUEL VITTE

177, avenue Félix-Faure

—
1955

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

TRAN-HUU-THE

Licencié ès Sciences Physiques

Ingénieur E. F. T.

Attaché de Recherches au C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU SOLIDE MINÉRAL
PAR L'UTILISATION SIMULTANÉE DE MÉTHODES
PHYSICO-CHIMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 juin 1955 devant la Commission d'examen.

MM. M. PRETTRE . . . *Président.*

R. PÂRIS

R. BERNARD . . .

J. CUEILLERON .

} *Examineurs.*

LYON
IMPRIMERIE EMMANUEL VITTE
177, avenue Félix-Faure

—
1955

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMON, O. , , Médaille de la Résistance,  I., .

Professeurs Honoraires

MM. DULAC, O. ,  I.
VANEY, ,  I., .
FROMAGEOT,  I.

LOCQUIN, ,  I., Correspondant de l'Institut.
DE LARAMBERGUE,  A.

Doyen

M. DOUIN, O. ,  I. c

Assesseur

M. EYRAUD, ,  I.

Professeurs

MM. LONGCHAMON, O. , , Médaille Résistance,  I., , *Minéralogie*.
DOUIN, O. ,  I., *Botanique*.
SOLLAUD, ,  I., *Zoologie*.
DEJARDIN, O. ,  I., *Physique Générale*.
EYRAUD, ,  I., *Calcul différentiel et intégral*.
THIBAUD, ,  I., *Physique atomique*.
THORAL, ,  I., *Géologie*.
DŒUVRE, ,  I., *Chimie organique*.
CORDIER, ,  I., Chevalier du Mérite Agricole, , *Physiologie*.
KÜHNER, ,  I., *Botanique*.
PRETTRE, ,  I., *Chimie industrielle*.
AUMÉRAS, ,  I., *Chimie*.
COURTY, ,  A., *Chimie-Physique*.
COLONGE, ,  I., *Chimie*.
PARIS, *Chimie minérale*.
JANIN, *Physique*.
MALÉCOT, ,  I., *Mécanique rationnelle*.
MENTZER, *Chimie biologique*.
FLANDRIN, *Géologie appliquée*.
BERNARD, ,  A., *Physique*.
VIRET, ,  I., *Géologie*.
MOUSSA, *Physique*.
BRACONNIER, *Mathématiques*.
WAUTIER, *Zoologie*.
NIGON, *Zoologie*.

Maître de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS, ,  I., Chevalier du Mérite Agricole.

Maîtres de Conférences

MM. CUEILLERON, *Chimie*.
BOUTILLIER, *Minéralogie*.
BOIDIN, *Botanique*.
MM. CHOPIN, *Chimie biologique*.
GAUTHIER (H.), *Géologie*.
JAFFARD, *Mathématiques*.

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, ,  I., *Astronomie et Physique supérieure*.
M^{me} FIASSON, *Zoologie*.
MM. MESNARD, *Physique*.
PENNANEAC'H, *Mathématiques*.
GAUTHIER (J.), *Chimie*.
DAVID (L.), *Géologie*.
LAVIOLETTE, *Zoologie*.
STRIFFLING, *Météorologie*.
MAZENOT, *Géologie*.
MURET, *Botanique*.
FIASSON, *Zoologie*.
TRANCHAT, *Physique*.

M. ROUX, ,  I.

Secrétaire



A MES PARENTS

A MES FRÈRES ET SŒURS

A MES BEAUX-PARENTS

A MES AMIS

A MON MAITRE

A MA FEMME ET A MON FILS

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du solide minéral

par l'utilisation simultanée de méthodes physico-chimiques

Le présent mémoire expose les résultats que nous avons obtenus par l'emploi simultané du plus grand nombre possible de méthodes d'investigation de l'état solide. Ces méthodes, convenablement choisies, ont été appliquées en vue d'obtenir de nouvelles précisions sur les évolutions subies par quelques solides, principalement des hydrates d'alumine, au cours de traitements thermiques conduisant à des produits adsorbants ou catalyseurs.

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon sous la direction de M. le Pr PRETTE. Qu'il nous permette de lui dire ici toute la profonde gratitude que nous lui vouons pour les conseils judicieux, éclairés et toujours si bienveillants qu'il a su nous prodiguer tout au long de nos recherches.

Nous remercions également très vivement M. le Pr LAFFITTE, de la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir bien voulu nous parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous prions M. le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique, et MM. les Membres de la Commission de Chimie Physique, de croire à notre profonde reconnaissance pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée en subventionnant notre Laboratoire et en nous attribuant une allocation d'Attaché de recherches. Nous nous devons, à propos des frais d'impression de ce mémoire, de remercier M. le Ministre de l'Éducation Nationale du Viet-Nam ainsi que le Service Culturel du Haut Commissariat du Viet-Nam à Paris.

Que MM. les Pr PARIS, BERNARD et CUEILLERON trouvent ici l'expression de notre gratitude pour avoir bien voulu accepter d'être membres de notre Jury.

Enfin, il nous est agréable de remercier MM. Y. TRAMBOUZE, qui nous a largement aidé au cours de ce travail comme dans la discussion des résultats ; B. IMELIK, maître de recherches au C. N. R. S., pour les examens par diffraction X de nos échantillons ; Ch. EYRAUD, qui a bien voulu nous faire bénéficier de son expérience et de son concours pour la mise en œuvre de l'analyse enthalpique différentielle dont il est l'auteur, ainsi que MM. M.-V. MATHIEU, S. TEICHNER, M. PERRIN et autres camarades de Laboratoire.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

NÉCESSITÉ DE L'EMPLOI SIMULTANÉ DE NOMBREUSES MÉTHODES DANS L'ÉTUDE DU SOLIDE

La multiplicité des aspects à examiner, des propriétés à mesurer, des relations directes ou indirectes à établir entre tous les résultats, rend la connaissance du solide minéral en elle-même très difficile. D'autre part, le produit initial n'est qu'une matière première qui devra subir divers traitements avant de donner un solide doué de propriétés spécifiques appropriées, ce qui exige d'élargir davantage le champ de nos investigations aux produits en cours de traitement.

Chacune des nombreuses méthodes d'examen du solide ne fournit que des indications très partielles sur la morphologie. Étant donné le nombre élevé de renseignements nécessaires, il nous faut recourir à l'emploi simultané du plus grand nombre possible de méthodes, même pour n'aboutir parfois qu'à une seule information. Mais la pluralité des techniques employées pose un délicat problème de coordination des résultats obtenus. Pour y parvenir, nous sommes obligés de n'utiliser qu'un ensemble de méthodes qui peuvent être menées selon les mêmes protocoles.

Pour la plupart, les méthodes physiques d'étude du solide ont pénétré dans le laboratoire de Chimie après avoir été conçues et perfectionnées en métallurgie, en minéralogie ou en physique. Chacune de ces disciplines a fait évoluer chaque technique et son mode d'emploi en fonction des problèmes étudiés, et ceux-ci diffèrent souvent du tout au tout suivant qu'il s'agit d'espèce minéralogique, d'un métal ou alliage, d'un solide minéral ordinaire ou d'un adsorbant industriel ou catalyseur. D'où la nécessité de fournir un gros effort d'adaptation.

Au cours de nos recherches, nous avons veillé spécialement à nos méthodes d'investigation, à la précision des appareillages, à la validité des hypothèses permettant l'interprétation des résultats, au choix correct des conditions d'emploi de chaque technique.

Avant de choisir un ensemble de méthodes qui peuvent être utilisées dans les mêmes conditions, il nous a paru intéressant de passer rapidement en revue un certain nombre d'entre elles.

MÉTHODES ANALYTIQUES

La méthode gravimétrique est très souvent la plus commode et la plus précise pour caractériser l'évolution d'un solide, chimiquement actif, soumis à des traitements tels que le chauffage, le refroidissement, l'action d'un gaz ou d'une vapeur sous différentes pressions.

La première réalisation d'un traitement thermogravimétrique continu en température linéairement croissante a été faite par HONDA, au Japon (1) et GUICHARD, en France (2). Dans ces dispositifs, l'échantillon à étudier est suspendu à l'un des plateaux d'une balance de précision et placé dans un four dont la température augmente uniformément avec le temps. On réalise l'équilibre du fléau toutes les quelques minutes, soit par apport de poids, soit par compensation hydrostatique. Mais la thermogravimétrie dans ces conditions n'est vraiment continue que si les lectures sont très rapprochées, ce qui est une manipulation nécessitant une attention et une intervention constantes.

La première thermobalance à enregistrement continu automatique est celle de CHEVENARD. Dans celle-ci, la variation du poids de la substance se traduit par la variation de l'inclinaison du fléau qui est enregistrée sur le papier photographique grâce à un dispositif optique. Toutefois il n'est possible d'opérer avec cette balance que sous pression atmosphérique.

Pour pouvoir utiliser une balance dans le vide ou sous une pression réduite, il est évidemment nécessaire de l'enfermer dans un récipient étanche. Un tel dispositif a été réalisé par MAC BAIN et BAHR (3) pour une balance à ressort de silice, et par BARRETT, BIRNIE et COHEN (4) pour une balance de torsion. Ici encore les lectures se font de manière discontinue.

L'idée de réaliser une compensation magnétique des variations de poids semble avoir été introduite par G. URBAIN (5) et par ANDERSON (6). Le principe de la compensation électro-magnétique par un solénoïde placé à l'extérieur de l'enceinte étanche de la balance a été utilisé plus récemment par GREGG (7) pour une balance de sorption avec un fléau en verre.

Mais une des thermobalances les plus modernes est celle de Charles et Ivan EYRAUD (8). L'idée qui a présidé à la conception de cet appareil était de procéder à l'enregistrement continu du courant dans le solénoïde extérieur, quantité qui mesure directement la force exercée sur le fléau.

MÉTHODES OPTIQUES

Nous nous bornons à citer quelques techniques d'utilisation courante.

Microscope électronique.

L'aspect extérieur et la forme d'un solide examiné dans cet appareil peuvent fournir des indications valables sur la nature du solide, ou sur les

transformations qu'il a subies. Cette méthode optique combinée à d'autres techniques physico-chimiques (mesure de surfaces, analyse aux rayons X, thermogravimétrie) a ainsi permis, entre autres, de préciser le mécanisme de la polymérisation des gels de silice (9). L'application des méthodes statistiques au décompte des particules divisées observées sur les clichés a également conduit à préciser la nature de la relation entre la réactivité chimique d'un solide divisé non poreux et les paramètres statistiques (10). Enfin, l'examen visuel au microscope électronique permet souvent la confirmation de résultats tirés des méthodes purement chimiques d'analyse des solides (11).

A l'appui des phénomènes de diffraction et d'interférences électroniques, produits par des cristaux minces, PERNOUX (12) a donné des indications très intéressantes d'une part sur l'orientation des plans réticulaires de certains solides qu'il a examinés (MoO_3 , PbI_2 , MgO), d'autre part sur le calcul de l'équidistance de ces plans par une méthode de défocalisation.

Spectrographie.

Il y a beaucoup de méthodes en spectroscopie optique qui peuvent nous renseigner sur la structure. Nous pouvons citer entre autres quelques techniques qui ont rendu des services appréciables en physico-chimie, telles par exemple la spectrographie infra-rouge et celle de l'effet Raman.

Les récentes recherches de J. LECOMTE et de ses collaborateurs (13) (14) ont montré que la première technique est capable de nous renseigner sur la structure et qu'elle complète avantageusement les études de diffraction aux rayons X. Elle a permis entre autres à PETITJEAN et ORSINI (15) de mettre en évidence dans le spectre de la boehmite, parmi d'autres bandes d'absorption moins intenses, deux bandes caractéristiques des groupements oxhydriques de cette phase, disparaissant avec elle au cours de la déshydratation.

Enfin, la technique associée à l'effet Raman qui est un phénomène accompagnant la diffusion moléculaire, en donnant des indications sur les vibrations et rotations atomiques, a permis de déduire souvent la symétrie des molécules. Ces renseignements complètent utilement les données structurales déduites des autres méthodes, et permettent d'expliquer quelquefois les particularités de certains mécanismes de réaction.

MÉTHODES STRUCTURALES

Les méthodes fréquemment employées par le cristallographe sont celles de LAUE, du cristal tournant, et de DEBYE-SCHERRER. En chimie, comme en métallurgie, il est assez rare que l'on obtienne des cristaux suffisamment gros pour qu'on puisse employer les deux premières ; aussi est-ce uniquement

à la *méthode des poudres* que l'on s'adressera. Celle-ci constitue d'abord un procédé commode de caractérisation des corps purs même dans un mélange puisque chaque espèce cristalline possède un spectre et un seul, et que le spectre d'un mélange n'est que la superposition des spectres des constituants. On pourra aussi s'adresser à cette méthode pour s'assurer de l'isomorphisme : la théorie aussi bien que l'expérience ont montré en effet que des corps isomorphes doivent avoir des structures non seulement analogues mais presque superposables, ce qui implique la quasi-égalité des distances réticulaires semblables, et par suite la quasi-identité des radiogrammes des poudres fournis par ces substances.

Cette méthode s'avère extrêmement féconde pour suivre les évolutions de structure d'un solide soumis à divers traitements thermiques (infiniment lents ou en montée linéaire rapide) que celui-ci soit cristallisé ou même amorphe. Il ne faut cependant pas perdre de vue qu'une phase mal organisée ou en cristallites trop petits ($d < 50\text{\AA}$) n'est que très difficilement ou pas décelable par diffraction X. Donc cette technique, si elle identifie une ou plusieurs phases dans un solide, ne permet pas de conclure que ce dernier est uniquement formé des phases identifiées.

Enfin, en vue d'avoir des indications sur les structures superficielles, nous pouvons nous adresser à la *diffraction électronique*. Si un faisceau d'électrons traverse une poudre cristalline ou une pellicule métallique qui contient toujours une grande quantité de petits cristaux orientés dans toutes les directions, il donne sur une plaque photographique des anneaux de diffraction analogues à ceux que donnent les rayons X dans la méthode des poudres. On a également pu observer la diffraction sous l'incidence rasante par un réseau optique. Dans tous les cas, la longueur d'onde que l'on peut déduire des mesures est bien celle que fournit la relation de DE BROGLIE, $\lambda = h/mv$, la vitesse v étant donnée par la valeur des différences de potentiel appliquées, et telle que : $v = \sqrt{2eV/m}$. Remarquons que souvent les faisceaux d'électrons diffractés sont extraordinairement intenses, au point qu'on peut, dans certains cas, voir les figures de diffraction sur un écran fluorescent au sulfure de zinc, et que cette grande intensité rend parfois leur emploi plus commode que celui des rayons X.

MÉTHODES TEXTURALES

On demande aux techniques d'études texturales d'apporter des renseignements sur la morphologie du solide et notamment sur sa géométrie superficielle. Mais ces méthodes doivent être aussi peu sensibles que possible à la nature chimique des domaines d'investigation.

Lorsque la technique choisie est l'adsorption, seul le phénomène d'adsorption physique peut être envisagé, bien que même dans ce cas il convienne de formuler des réserves quant à sa non-spécificité (16). Aussi, à notre avis,

l'étude texturale basée sur les phénomènes d'adsorption physique ne saurait être dissociée d'une étude structurale des couches superficielles du solide effectuée par des méthodes d'adsorption chimique, de diffraction électronique, etc.

L'utilisation des mesures d'adsorption physique pour le calcul de la surface spécifique a pris une extension croissante depuis les travaux de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (17). TEICHNER a largement employé cette méthode pour l'étude des textures des kieselguhrs, des montmorillonites et des catalyseurs Fischer (18).

Le principe de la mesure de surface spécifique repose sur la détermination de l'isotherme d'adsorption d'azote. Comme il est souvent très difficile de définir sur cette isotherme le point correspondant au volume v_m de gaz nécessaire pour recouvrir toute la surface de l'échantillon d'une couche monomoléculaire, BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une équation visant à exprimer l'isotherme et permettant de calculer v_m :

$$v = \frac{v_m}{(1-x)} \cdot \frac{cx}{(1-x+cx)}$$

où v est le volume adsorbé à la pression relative $x = p/p_0$,
 c une constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'azote.

Pour avoir v_m , il est commode d'utiliser la transformée linéaire de l'équation précédente :

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{x(c-1)}{v_m c}$$

Connaissant la valeur v_m du volume adsorbé en couche unimoléculaire et σ_m la section moyenne de la molécule ($16,3\text{\AA}^2$ pour N_2) à l'état adsorbé, on calcule la surface recouverte par l'adsorbat à l'aide de l'équation :

$$S_t = \frac{\sigma_m v_m N}{V_N}$$

N étant le nombre d'Avogadro, et V_N le volume molaire.

La surface spécifique de la substance est : $S = S_t/p$, p étant la masse actuelle de l'échantillon.

Enfin, les isothermes d'adsorption obtenus et complétés par les isothermes de désorption permettent de calculer la courbe de répartition d'une dimension caractéristique appelée « rayon de pore » (19).

MÉTHODES THERMIQUES

Il y a d'abord toutes les *mesures calorimétriques* très employées en thermo-chimie et qui permettent de déterminer notamment les chaleurs spécifiques, les chaleurs latentes de transformation et les chaleurs de réaction. Malheureusement, la calorimétrie précise requiert beaucoup de précautions dans l'appareillage et les calculs correctifs. D'autre part, ces méthodes donnent

rarement des renseignements sur les mécanismes de réaction, ce qui nous intéresse au plus haut point.

Nous avons ensuite les *analyses thermiques*, dont il y a lieu de citer l'analyse thermique différentielle que nous allons utiliser spécialement et, tout récemment, l'analyse enthalpique différentielle préconisée par Ch. EYRAUD (20).

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Le chauffage des composés minéraux ou organiques provoque des variations plus ou moins discontinues dans leur composition chimique et leur structure. Ces changements sont en général accompagnés d'effets thermiques. Ainsi la déshydratation et la décarboxylation sont des phénomènes endothermiques, l'oxydation est exothermique. Grâce à l'analyse thermique différentielle, ces effets thermiques peuvent être considérés comme fonction de la température.

Cette technique, dont nous allons voir en détail dans le chapitre premier le principe et l'appareillage, fut à l'origine utilisée en métallurgie. Elle ne saurait à elle seule fournir suffisamment de renseignements pour définir l'évolution thermique d'un solide et plus particulièrement d'un catalyseur. Nous avons été ainsi amenés à associer cette technique à la thermogravimétrie réalisée dans des conditions rigoureusement similaires et à la détermination des structures (méthode Debye-Scherrer) et textures (méthode B. E. T.) des solides en des points caractéristiques de la courbe. Même avec ces précautions, la méthode fournit quelquefois des indications en contradiction apparente avec les méthodes classiques de dépouillement des évolutions de solides ; la cause principale devant être cherchée dans les conséquences d'une vitesse d'échauffement souvent incompatible avec la lenteur des évolutions chimiques et des réorganisations structurales et texturales aux températures relativement modérées.

Sous ces réserves, l'analyse thermique différentielle demeure néanmoins une méthode d'investigation préalable particulièrement commode et simple, car, appliquée dans des conditions bien définies, elle permet d'identifier tel solide par les formes de sa courbe. Employée seule, elle ne peut donner de renseignements sûrs que dans le cas où d'une part, le solide de départ est monphasé et bien cristallisé, d'autre part, si ce solide n'engendre qu'une seule phase. C'est le cas de la boehmite cristallisée. Les difficultés surgissent dès que le solide ne répond plus de ces conditions. Il suffit que diminue le degré d'organisation du solide monphasé (gel de boehmite par exemple) pour que les phénomènes thermiques se manifestent avec une intensité très différente et dans des conditions de température nettement distinctes.

L'analyse thermique différentielle fut appliquée pour la première fois vers 1887, par LE CHATELIER (21) à l'étude des argiles. La technique a été perfectionnée par de nombreux chercheurs, notamment par AUSTEN (22),

puis BURGESS (23) et WALLACH (24). Depuis les travaux de R. AUSTEN, le thermocouple différentiel fut largement utilisé dans le domaine de la métallurgie. FENNER (25), dans une recherche sur les propriétés de stabilité des minéraux siliceux, publiée en 1913, paraît être le premier à avoir utilisé le thermocouple différentiel à l'étude des réactions thermiques en dehors du domaine de la métallurgie. La technique conseillée par FENNER est *gresso modo* celle qui fut utilisée jusqu'à nos jours avec quelques modifications et perfectionnements.

Après FENNER, la méthode différentielle fut utilisée sporadiquement dans l'étude des changements de phase à haute température, et plus souvent dans l'étude des constituants des argiles par divers auteurs, tels HOULD-WORTH et COBB (26) (27), SOSMAN (28), AGAFNOFF (29) et JOURAVSKY (30).

Dans le même temps, l'appareillage a bénéficié de perfectionnements techniques, notamment en ce qui concerne les dispositifs d'enregistrement. Déjà LE CHATELIER et SALADIN avaient prescrit l'usage du prisme de LISSAJOUS pour coordonner les déplacement des pots des deux galvanomètres. Depuis lors, la principale amélioration semble être l'usage de l'équipement électronique tel que l'ont décrit KERR et KULP (31) pour le contrôle et l'enregistrement des graphiques $\Delta T - T$. D'autre part, l'usage d'un amplificateur pour un meilleur enregistrement de la température différentielle est conseillé par BECK (32), HENDRICKS et collaborateurs (33).

Par suite du grand nombre de facteurs qui interviennent dans la forme des courbes et qui sont plus ou moins sous-estimés ou méconnus, il y a eu beaucoup de controverses quant au champ d'application de la méthode. Quelques auteurs (27) (34) (35) cherchèrent à la rejeter ; par contre, beaucoup d'autres la défendent surtout pour sa simplicité et son aptitude à déceler rapidement les évolutions thermiques.

Jusqu'ici les chercheurs ont surtout donné des interprétations qualitatives des graphiques fournis par l'analyse thermique différentielle en ce qui concerne :

- 1° la forme générale de la courbe déterminée par la nature des produits étudiés ;
- 2° l'intervalle de température où a lieu un processus à fort effet thermique ;
- 3° la tonalité thermique de ce processus (exothermique ou endothermique ;
- 4° la température où s'observe la vitesse maximum de réaction.

Les réactions les mieux décrites par analyse thermique différentielle sont souvent celles qui sont accompagnées de perte de poids de l'échantillon, par exemple les réactions de déshydratation. Les résultats les plus complets publiés dans ce domaine se rapportent aux argiles. Ils sont dus aux travaux de LONGCHAMBON (36), CAILLÈRE et HENIN (37) (38) (39) (40), HENDRICKS et ALEXANDER (41), NORTON (42), GRIM et collaborateurs (43) (44), KELLEY (45), SPEIL et collaborateurs (46).

La comparaison des courbes données par un même échantillon d'argile soumis à l'analyse thermique différentielle dans des appareillages différents a été faite par DE LEENHEER (34) et MACKENZIE (47). Il ressort de leurs travaux que ces courbes peuvent accuser parfois une différence de température de l'ordre de 100 à 150° C pour l'intervalle de température où a lieu la réaction principale. D'après ARENS (48), la cause de ce décalage devrait être recherchée surtout dans la nature du four, et les équipements de contrôle et d'enregistrement de température. Il est incontestable qu'interviennent aussi pour une bonne part la vitesse de chauffe et la valeur de la pression partielle des substances volatiles au-dessus du produit à analyser.

D'après JEFFRIES (49), l'échantillon et le produit témoin doivent présenter les mêmes capacités calorifiques si l'on veut obtenir une égalité parfaite de température des deux échantillons quand il n'y a aucune réaction. Nous estimons devoir y ajouter une exigence supplémentaire : leurs coefficients de conductibilité calorifique doivent avoir à peu près la même valeur.

Quant aux réactions non accompagnées de perte de matière, les courbes données par analyse thermique différentielle sont en général reproductibles. Ainsi nous pouvons citer la conversion du quartz alpha en quartz bêta à 573° C, la réaction exothermique de la kaolinite vers 950° C, la conversion $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 510° C.

Une étude intéressante des transformations d'ordre supérieur a été faite par J. JAFFRAY (50). En procédant à l'analyse thermique du nitrite de sodium cristallisé, cet auteur a mis en évidence un pic exothermique vers 160° C et a déduit que la chaleur spécifique tombe brusquement. Cette transformation du second ordre se fait sans discontinuité du volume spécifique. Le même auteur a observé aussi dans l'étude du nitrate d'ammonium les accidents thermiques correspondant aux anomalies de chaleur spécifique vers — 60° C et — 150° C.

Mais si au point de vue qualitatif cette technique a donné naissance à d'intéressantes applications dans divers domaines, son étude mathématique, entreprise par certains auteurs, aux fins de dégager des renseignements quantitatifs, aboutit à des conclusions souvent controversées.

KERR et KULP (31) ont présenté une démonstration du fait que, toutes choses égales d'ailleurs, la surface du pic est proportionnelle à la quantité de minéral réactif contenu dans l'échantillon analysé. Cependant, cette hypothèse ne s'applique pas tout à fait dans le cas où la transformation en chaque point est très brusque. En effet, si le flux entrant est bien maximum au moment où se transforme la couche extérieure de l'échantillon, l'effet se fait à peine sentir sur la température du couple différentiel.

G. SABATIER (51) a aussi établi une formule qui permet d'avoir la mesure des chaleurs de transformation à l'aide de l'analyse thermique différentielle. D'après cet auteur, la surface S de l'encoche de la courbe enregistrée au cours de cette technique est donnée par la relation très simple :

$$S = \frac{\alpha}{k l} Q$$

Q désignant la chaleur de transformation ;
 l une longueur caractéristique des dimensions du dispositif ;
 k le coefficient de conductibilité calorifique de l'échantillon ;
 α un nombre sans dimension, ne dépendant que de la forme du dispositif.

Pour mettre en œuvre la méthode, SABATIER a procédé à un étalonnage donnant, pour la substance de référence choisie, la valeur de kl/α en fonction de la température. Dès lors la valeur de S donne Q . Les chaleurs de dissociation du gypse et des carbonates de zinc, de magnésium et de calcium, ont été utilisées comme étalons. La justesse des valeurs de ces dernières constitue donc un point important de la méthode.

Le fait de déterminer kl/α par calorimétrie risque d'amener des résultats plus ou moins approximatifs sans compter qu'il faut renouveler la manipulation pour chaque substance de référence particulière.

D'autre part, la méthode exige de comparer les valeurs relatives des surfaces des encoches des courbes enregistrées au cours de l'analyse thermique de l'étalon et de l'échantillon étudié ; à cet égard, pour qu'elle soit rigoureuse, il faut au moins partir toujours des mêmes poids, avoir les mêmes conditions de tassement des produits, et de transmission de la chaleur. Ce serait extrêmement délicat.

P.-L. ARENS (52) s'est attaqué au problème pour déduire des encoches des courbes d'analyse thermique différentielle, non pas les chaleurs de réaction, mais le pourcentage d'un constituant inconnu dans un mélange. Il a posé l'équation de départ suivante :

$$\int \Delta T. dt = f(m) \quad (1)$$

Pour expliciter l'intégrale de (1), il s'appuie sur les courbes de la figure I : La courbe 1 représente la différence de température entre l'échantillon et

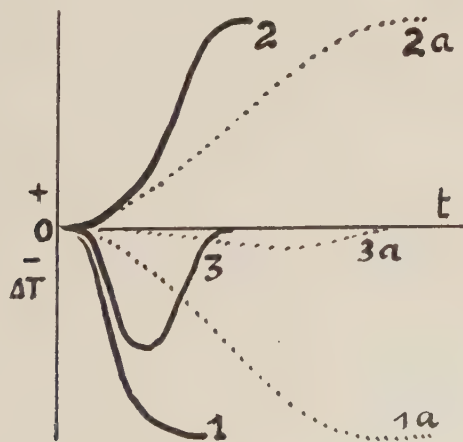


Fig. I.

la substance témoin durant une réaction endothermique, dans le cas *idéal* où il n'y aurait pas échange de chaleur avec le milieu environnant ; la courbe 2 intéresse l'apport de chaleur qui est décalé dans le temps par rapport à la courbe 1. La résultante des deux effets donne la courbe 3. Les courbes en pointillé représentent les mêmes données mais avec une chauffe bien plus lente. De là il déduit que l'aire de la courbe 1 est exprimée par l'équation :

$$\int_0^t \Delta T_1 dt = \int_0^t \frac{Q}{c_1 m_1 + c_2 m_2} m_1 \left(1 - \exp. \left[- e^b \int_0^t \exp. \left(- \frac{\alpha}{Ct + T_0} \right) dt \right] dt \right)$$

où : Q désigne la chaleur absorbée ;

$c_1 m_1$ la capacité calorifique du produit, $c_2 m_2$ celle du témoin ;

$b = \text{Log}_e A$ dans la formule d'Arrhénius $k = A \exp. (-E/RT)$;

$\alpha = E/R$;

C est la vitesse de chauffe ;

T_0 la température initiale ;

t le temps de réaction.

L'aire de la courbe 2 entre les temps limites $t = 0$ et $t = t$ peut être représentée par la formule approximative :

$$\int_0^t \Delta T_2 dt = \frac{Q m_1}{c_1 m_1 + c_2 m_2} \int_0^t \frac{1}{2} dt$$

L'aire de la *courbe enregistrée* qui est la résultante de celles de 1 et 2, sera donc, d'après ARENS :

$$\int_0^t \Delta T_3 dt = \frac{1}{2} \left(\frac{Q}{c_1} + \frac{Q m_1}{c_2 m_2} \right) \left\{ t - \int_0^t \exp. \left[- e^b \int_0^t \exp. \left[- \frac{\alpha}{Ct + T_0} \right] dt \right] dt \right\}$$

Cependant l'auteur n'a pas donné une confirmation expérimentale de ses calculs théoriques.

D'autre part, il a trouvé une relation directe entre le temps de réaction t et la vitesse de chauffe C :

$$t = \frac{qm}{\Sigma cm} - \frac{1}{C}$$

où q désigne la chaleur nécessaire pour faire passer le bloc de la température initiale à la température finale. Ce qui implique la proportionnalité de t à $1/C$. En fait, ses résultats expérimentaux ne concordent pas rigoureusement avec cette relation.

J.-L. SOULÉ (53) a abordé aussi l'étude mathématique de l'analyse thermique différentielle. D'après ce chercheur, la technique revient en fait à comparer la loi de température en un point de l'échantillon avec la loi fictive de température qui aurait existé si la chaleur spécifique avait été différente de la réalité dans un certain intervalle de température (en gardant une valeur constante).

En appelant θ la température réelle, θ' la température fictive de référence, ρ la masse spécifique, C la chaleur spécifique de l'échantillon, λ la conductibilité, Δ le laplacien de température, il est parti des égalités :

$$dQ = \lambda \cdot \Delta \cdot \theta \, dt = \rho C d\theta \text{ pour l'échantillon vrai}$$

$$\text{et : } dQ' = \lambda' \cdot \Delta \cdot \theta' \, dt = \rho C' d\theta' \text{ pour l'échantillon fictif.}$$

Au cas où la transformation est continue, il a abouti à la formule :

$$\int_{t_0}^{\infty} (\theta - \theta') \, d\theta_0 = T \cdot \frac{L}{C}$$

L désignant la chaleur latente de transformation par unité de masse, θ_0 la température du témoin, et $d\theta_0 = V dt$ (V étant la vitesse de chauffe en régime permanent).

L'auteur a lui-même reconnu les difficultés quant à l'application de ces formules pour faire un dosage, et a conclu que l'imprécision dans l'estimation de la surface d'une part, l'influence de perturbations sur la forme du pic de l'autre, font qu'aucune interprétation quantitative n'est pleinement satisfaisante dans tous les cas. Seule une étude expérimentale serrée de chaque cas concret permettra de conclure quelle est la méthode appropriée à ce cas et quelle est sa valeur.

Ch. EYRAUD (*l. c.*) a apporté une modification très importante à la méthode, la rendant capable de fournir directement la chaleur latente de réaction : l'analyse enthalpique différentielle, dont nous allons voir les détails techniques ultérieurement dans le chapitre premier. Elle consiste essentiellement :

— à utiliser un thermocouple différentiel contrôlant la température de la substance à étudier par rapport à la substance témoin ;

— à ramener constamment le bilan énergétique de l'échantillon au bilan du témoin au moyen d'un appoint d'énergie de manière que la différence de température demeure nulle au cours du traitement thermique de l'ensemble ;

— à mesurer à chaque instant la puissance d'appoint, de façon à tracer la courbe : puissance différentielle-temps.

Cette technique a non seulement apporté une contribution expérimentale à l'étude mathématique de l'analyse thermique différentielle, mais permet aussi d'adopter des protocoles de chauffe plus lents, moins éloignés de ceux mis en œuvre dans les techniques de traitement de solides minéraux. Tout en explicitant de façon expérimentale les amplitudes des évolutions thermiques, elle révèle en même temps la possibilité de doser quantitativement les constituants d'un mélange surtout quand les domaines de températures où s'observent les évolutions respectives sont assez éloignés les uns des autres.

Il ressort de l'historique des services rendus par l'appareil LE CHATELIER-SALADIN que son application à l'étude des catalyseurs a fait l'objet d'un nombre extrêmement limité de publications. A notre connaissance, seuls VISSER (comm. pers.) et Y. TRAMBOUZE (54) ont abordé cette étude avant 1950. Depuis, quelques travaux ont été publiés sur les alumines et ils peuvent entrer dans le cadre de l'étude des catalyseurs si l'on considère qu'ils se rapportent à des solides doués de propriétés catalytiques ou à des matières premières servant à les préparer. Parmi ces travaux, citons ceux de CALVET et collaborateurs (55) sur les gels d'alumines amorphes ou pseudo-cristallins, ceux de BROWN, CLARK et ELLIOTT (56) sur la gibbsite, et des nôtres sur les alumines cristallisées et amorphes (57) (58).

C'est pour cette raison que nous avons été amenés à appliquer l'analyse thermique différentielle à l'étude des catalyseurs tout en prenant soin de contrôler cette dernière technique par la thermogravimétrie dans des conditions identiques, et les examens de structure et de texture en des points singuliers. Nous nous sommes servi aussi de l'analyse enthalpique différentielle pour donner plus de précision au point de vue quantitatif.

A cette fin, nous allons, au cours du chapitre premier, exposer les techniques expérimentales et les matières premières employées. Dans le chapitre II, nous allons donner nos résultats sur la boehmite cristallisée et sur le gel de boehmite. Dans le chapitre III, il sera exposé l'étude de l'hydrargillite et de la bayerite. Le chapitre IV sera consacré à l'étude des alumines amorphes. Le dernier chapitre est réservé aux conclusions générales qui se dégagent de l'application simultanée des méthodes précédemment citées.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET MATIÈRES PREMIÈRES

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Comme nous l'avons vu précédemment, pour suivre la décomposition thermique de nos catalyseurs et définir les évolutions de structure et de texture en résultant, nous avons fait appel aux techniques expérimentales suivantes : l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, la mesure des surfaces par adsorption d'azote à -195°C , la diffraction des rayons X (méthode de DEBYE-SCHERRER) et la mesure des chaleurs latentes de transformation par analyse enthalpique différentielle. Thermogravimétrie et analyse thermique différentielle ont été simultanément mises en œuvre lors des traitements thermiques nous fournissant les produits intermédiaires et finaux des évolutions étudiées.

A) ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE ET THERMOGRAVIMÉTRIE

Nous avons construit une enceinte réactionnelle (figure II) qui nous permet d'enregistrer simultanément les phénomènes thermiques et les pertes de poids au cours du chauffage progressif d'un échantillon. Cette enceinte, en acier inoxydable, comprend quatre cavités. Trois d'entre elles sont centrées sur une circonférence périphérique et servent à l'analyse thermique différentielle. La quatrième, au centre, contient une petite nacelle de quartz servant à suivre la perte de poids.

Chaque expérience permet donc d'avoir en même temps une courbe des évolutions thermiques enregistrées dans l'appareil Le Chatelier-Saladin, et une courbe de thermogravimétrie suivie à la balance Guichard.

Ce « bloc », convenablement calorifugé par du fil d'amiante, est placé dans la « partie isotherme d'un four (figure III) alimenté sous une tension

que l'on peut faire varier à l'aide d'un alternostat. Une vitesse linéaire de chauffe (entre 80 et 700° C) est obtenue par réglage manuel en tenant compte des indications de l'ampèremètre A et des positions de l'aiguille sur l'alternostat.

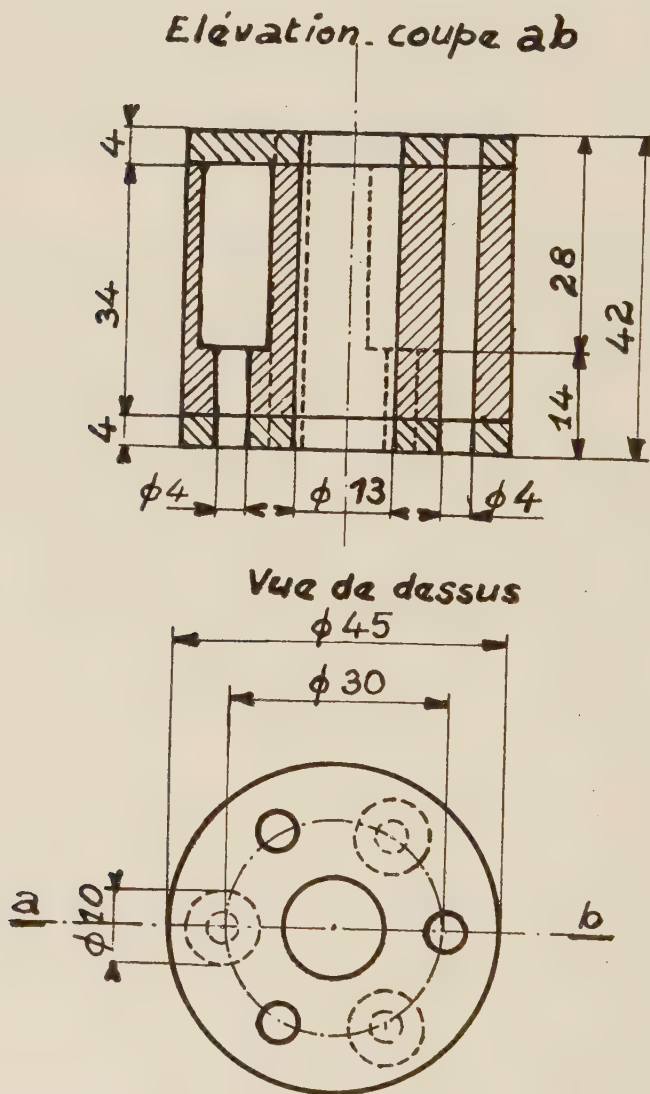


Fig. II.

Bloc utilisé dans l'analyse thermique différentielle
et la thermogravimétrie.

Les couples entrent par les orifices inférieurs et sont fixés de telle façon que les soudures sont maintenues dans l'axe et au milieu des cavités. Les deux soudures différentielles sont placées l'une dans la magnésie calcinée, l'autre dans l'échantillon (environ 1 gramme). Le couple de température pénètre au sein du deuxième témoin.

L'enregistreur Le Châtelier-Saladin (figure III) comporte principalement : un galvanomètre externe G_1 , dont les bornes sont reliées aux deux soudures du couple différentiel ; un galvanomètre interne G_2 , en relation avec le couple de température.

Un rayon lumineux, issu du collimateur droit C, est réfléchi par le miroir de G_1 . Un prisme de LISSAJOUS transforme les elongations horizontales en déplacements verticaux de même amplitude. Le rayon est alors réfléchi une seconde fois par le miroir de G_2 . D'après le trajet optique, l'image du spot du collimateur vient se former, à travers l'objectif de la chambre, sur la couche sensible de la plaque photographique. Un collimateur supplémentaire coudé forme l'image d'une fente sur une échelle extérieure après réflexion sur le miroir du galvanomètre G_2 . Les elongations de celui-ci peuvent donc être lues directement sur une règle ; ceci permet de shunter au besoin le galvanomètre des températures et d'étalonner l'appareil afin d'avoir diverses limites supérieures de montée de température.

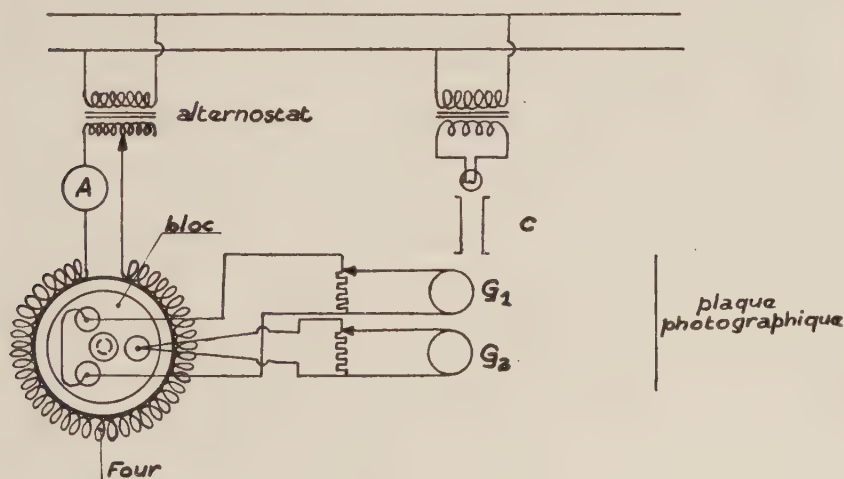


Fig. III.

Schéma de l'appareil de LE CHATELIER et SALADIN.

Le principe du fonctionnement de l'appareil est très simple. Dans l'intervalle de température où le solide à étudier ne présente aucune réaction chimique ou transformation physique, la différence de température avec la substance témoin est nulle et il en est de même de la f. é. m. du thermocouple différentiel. Dans ce cas, le spot lumineux décrit sur la plaque une portion de droite horizontale. Par contre, un début de réaction endother-

mique entraîne un décalage de température entre l'échantillon et l'étalon, ce qui donne naissance à une f. é. m. dans le galvanomètre externe G_1 . Il s'en suit que, sur la plaque photographique, le trajet du spot lumineux s'infléchit vers le bas pour revenir sensiblement à l'ordonnée initiale quand la réaction se ralentit. Le phénomène inverse s'observe pour les réactions exothermiques.

Mais la valeur des indications ainsi recueillies peut être facilement compromise par des gradients de température vis-à-vis desquels le maximum de précautions doit être pris. La substance témoin doit être physiquement et chimiquement inerte pendant le traitement thermique et présenter à peu près le même coefficient de conductibilité calorifique que celui de l'échantillon. Les soudures du couple différentiel doivent être parfaitement symétriques et bien centrées dans les creusets du bloc. Les substances témoins et l'échantillon à étudier doivent avoir, autant que possible, même granulation et même densité apparente.

L'influence de la pression partielle de la substance volatile engendrée par une dissociation a déjà été étudiée par PIETERS (35) et ARENS (52) dans diverses réactions des kaolinites. Mais cela n'a pas conduit à des résultats bien nets. Au cours de nos travaux, nous avons veillé à ce que cette pression partielle dans l'enceinte du four influe de la même manière sur chacun des deux échantillons simultanément soumis aux deux techniques (analyse thermique et thermogravimétrie), ainsi que sur les prélèvements effectués à divers stades de décomposition et destinés à des examens de structure et de texture.

Nous avons utilisé les couples en Pt-Pt.Rh à 10 % de 0,5 mm de diamètre ; nous avons constaté que leur sensibilité, bien que moyenne, suffit pour l'étude des hydrates d'alumine.

Enfin, dans le but de contrôler les résultats donnés par l'analyse thermique différentielle, nous avons effectué la thermogravimétrie de façon peu habituelle, devant utiliser une montée de température rapide (8°/mn) exigée par la première technique. Il sera nécessaire de tenir compte de ce fait lorsqu'il s'agira dans les chapitres ultérieurs de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs qui, à des fins différentes, ont souvent employé des chauffages isothermes successifs (vitesse infiniment lente de montée de température).

B) ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE

Le principe et l'appareillage de cette technique ont déjà été exposés par Ch. EYRAUD (20 (59)). Sa grande innovation consiste à ramener constamment le bilan énergétique de l'échantillon au bilan du témoin au moyen d'un appoint d'énergie de telle façon que la différence de température demeure nulle au cours du traitement thermique de l'ensemble.

L'appareillage est schématisé sur la figure IV, et la figure V indique les

détails du bloc chauffant. Celui-ci est un cylindre en acier inoxydable de 40 mm de diamètre et de 50 mm de hauteur. Il comporte deux creusets dont l'un contient le produit à étudier x et l'autre la substance témoin t . Celle-ci est constituée par de l'alumine anhydre mélangée de façon bien homogène au graphite qui représente 30 % du poids total. Un mélange

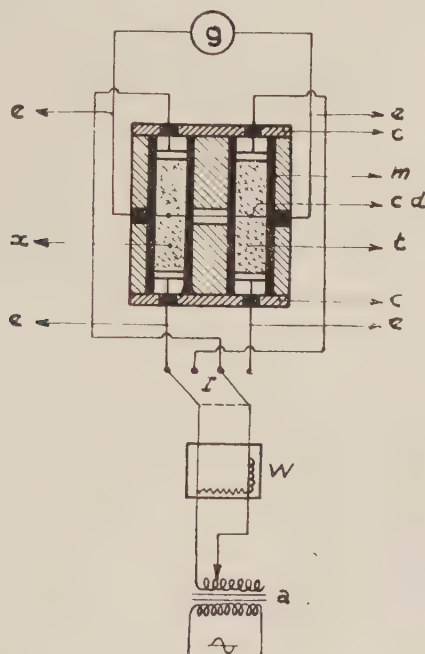


Fig. IV.

Schéma de montage.
de l'analyse enthalpique différentielle.

analogue doit être fait pour le produit à étudier. Les poudres employées sont bien tassées dans les deux creusets du bloc autour des soudures du couple différentiel cd qui sont reliées à un galvanomètre g . Elles sont électriquement isolées du bloc métallique au moyen d'une feuille de mica m très mince. Les fils du thermocouple sont recouverts de perles en stéatite. Ils sont d'autre part placés à angle droit des lignes de courant électrique de chauffage, afin qu'ils ne participent pas à la conduction électrique.

Le bloc est fermé par deux couvercles c supportant les quatre électrodes e qui permettent d'amener l'appoint d'énergie électrique à dissiper sous forme calorifique dans l'un ou l'autre creuset suivant la position de l'inverseur I . Au cours du chauffage du bloc qui est mis dans la partie isotherme d'un four, le galvanomètre g permet de déceler l'existence d'une réaction endo-ou exothermique dans l'échantillon. Au lieu de laisser une différence de température s'établir entre le produit étudié x et le témoin t comme

dans le cas de l'analyse thermique différentielle, l'égalité de température est constamment maintenue par le jeu manuel de l'alternostat *a*. Un wattmètre *W* donne à chaque moment la puissance électrique dissipée. Nous

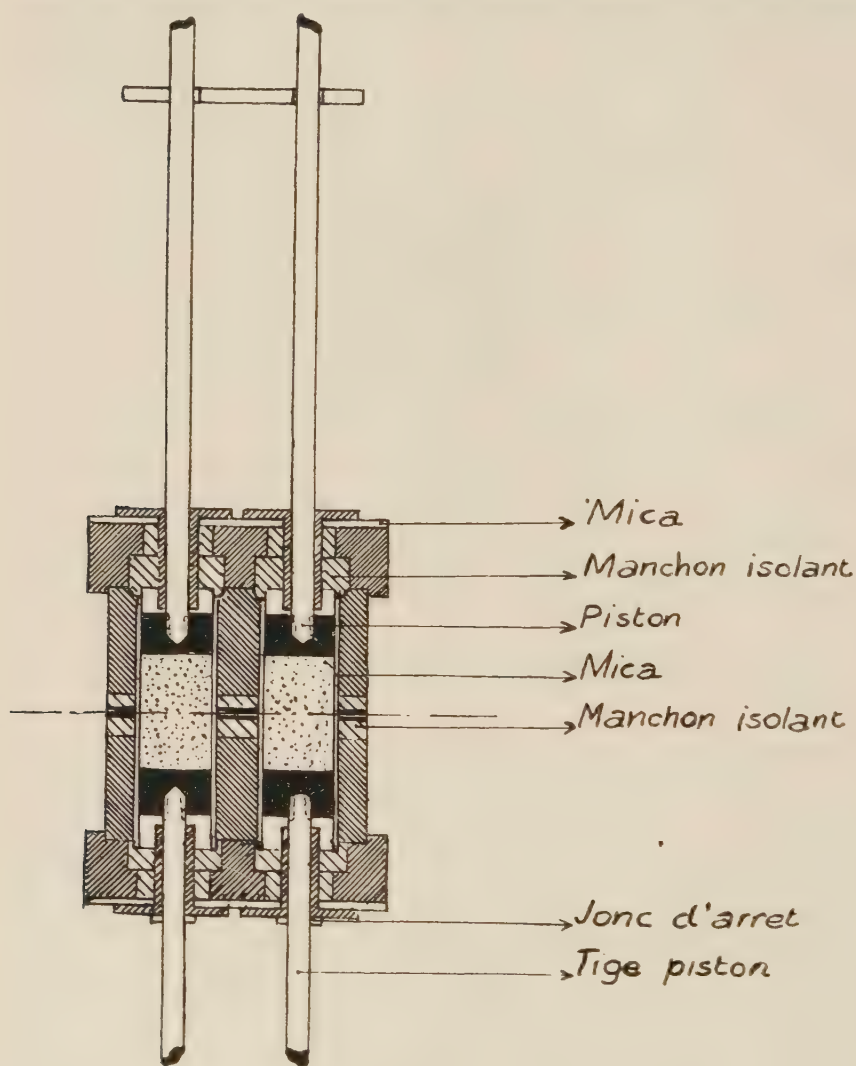


Fig. V.
Détail du bloc chauffant de l'analyse enthalpique différentielle.

traduirons dans les chapitres ultérieurs cette donnée en énergie chimique de transformation ramenée aux conditions standards par gramme ou par mole du corps étudié.

Dans cette technique, le courant de chauffage doit être de préférence alternatif pour que toute fuite électrique dans le circuit du couple soit sans

influence sur l'indication du galvanomètre g . Le milieu réactionnel, bon conducteur de l'électricité, est aussi bon conducteur de la chaleur. Le gradient de température dans l'enceinte du creuset reste donc très faible.

Pour avoir la courbe correspondant à une évolution thermique quelconque d'un solide, il suffit de porter en ordonnée les données du wattmètre et en abscisses les temps lus ou les températures correspondantes. L'aire de cette courbe donnée par le planimètre d'AMSLER représente la chaleur de réaction correspondant à une quantité connue de produit à étudier et à une certaine température $T^{\circ K}$. Pour passer ensuite aux conditions standards, il suffit d'appliquer la formule de KIRSCHOFF :

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_T^0 - \sum_{n'-n} (H_T^0 - H_{298}^0)$$

en utilisant les enthalpies spécifiques ou molaires des produits de départ et des produits formés (la transformation ayant lieu à pression constante).

C) MESURE DES SURFACES SPÉCIFIQUES

La plupart des mesures de surface spécifique exposées dans ce mémoire ont été effectuées sur l'appareil simplifié de KRIEGER (60). Cet appareil, schématisé sur la figure VI, est entièrement en verre pyrex. Il est essentiellement formé de trois parties :

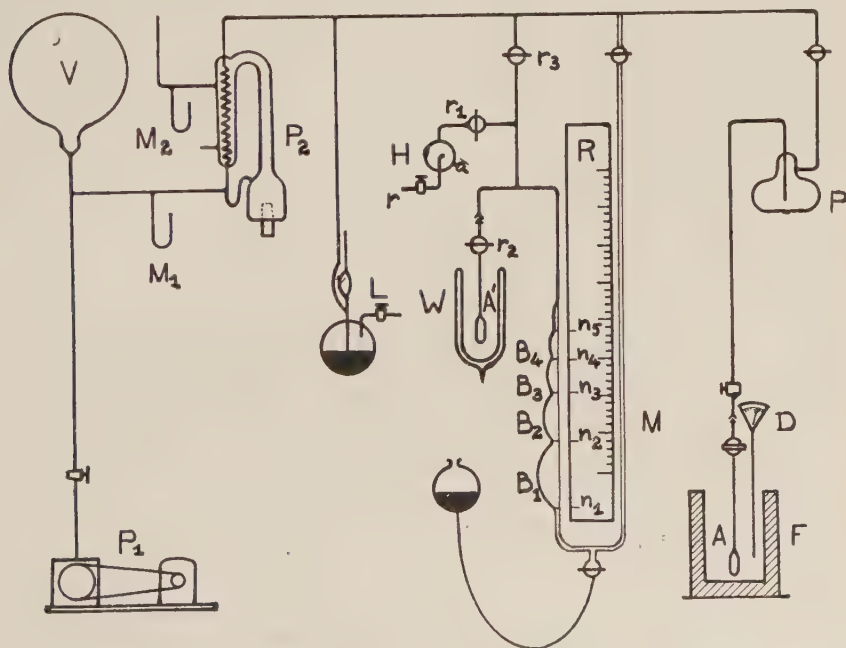


Fig. VI.

Appareil pour désorption sous vide et mesure d'adsorption de gaz.

1° Le groupe générateur de vide, comprenant une pompe à palette P_1 servant à obtenir un vide primaire de 1 à 2 mm de mercure, et une pompe à diffusion à vapeur de mercure P_2 donnant un vide d'environ 10^{-3} mm de mercure. Le ballon réservoir de 5 litres V permet de n'utiliser la pompe P_1 que par intermittence.

La pompe à diffusion de mercure est chauffée électriquement. Ce chauffage est automatiquement interrompu quand le vide primaire ou la circulation d'eau de réfrigération deviennent insuffisants. L'interruption est obtenue au moyen de deux manomètres à contact M_1 et M_2 alimentés sous basse tension et agissant sur un interrupteur à godet de mercure.

2° Le groupe servant à dégazer les échantillons avant chaque mesure de surface spécifique. L'ampoule A renfermant le produit à étudier est placée dans le four F dont la température est maintenue constante grâce à un dilatomètre à contact D. Un piège P à anhydride phosphorique arrête la vapeur d'eau provenant de l'ampoule A.

3° Le dispositif d'adsorption proprement dit. Il comporte un tube manométrique M dont la branche de gauche joue également le rôle de réservoir de gaz ; celle-ci est formée de quatre demi-boules, B_1 B_2 B_3 B_4 , dont les volumes sont soigneusement mesurés sur jaugeage au mercure. Les lectures de pression sont faites sur la réglette R graduée en demi-millimètres, l'un des deux niveaux de la colonne de mercure étant ramené à l'un des traits de repère n_1 n_2 n_3 n_4 n_5 . Le tube manométrique M est relié à l'ampoule A' contenant l'échantillon. Cette ampoule plonge dans un vase de DEWAR destiné à recevoir l'azote liquide.

L'azote gazeux est introduit par le robinet r au moyen du petit dispositif H à sceau de mercure, dont le but est d'éviter l'introduction, dans l'appareillage, de l'air contenu dans la voie extérieure du robinet d'arrivée d'azote.

Mode opératoire.

Avant de déterminer les points de l'isotherme d'adsorption et les surfaces spécifiques, il est nécessaire de connaître le volume de l'ampoule laissé libre par l'échantillon, ainsi que le volume de rampe, c'est-à-dire le volume compris entre le repère n_5 et les robinets r_1 , r_2 et r_3 . Ces deux volumes sont connus par application de la loi de Mariotte. La détermination de chacun des points de l'isotherme est alors effectuée de la façon suivante :

1° Le vide maximum est établi dans tout l'appareil ;

2° Les robinets r_2 et r_3 étant fermés, on amène le mercure jusqu'au haut du manomètre M.

3° Par les robinets r et r_1 , on introduit un certain volume d'azote dans les boules et dans la rampe en prenant soin d'amener le niveau de mercure dans la branche de gauche de M à un repère marqué n_x . On connaît donc le volume initial V_1 .

4° Le vase de DEWAR W est alors rempli d'azote liquide et le robinet r_2 ouvert. Par suite de la détente et de l'adsorption d'une partie de l'azote dans l'ampoule A', la pression lue au manomètre diminue. L'équilibre est obtenu au bout d'un temps plus ou moins long. Le niveau de mercure est alors ajusté de nouveau au repère le plus proche, et la nouvelle pression lue. Le volume final V_f est donc connu. Le volume adsorbé V_a sera :

$$V_a = V_1 - (V_f + V_d)$$

V_d représentant le volume d'azote détendu dans l'ampoule A' ; celui-ci est fonction de la pression de saturation p_0 et de la température du bain d'azote liquide, déterminée grâce à un thermomètre à oxygène (61). Comme la loi des gaz parfaits n'est pas exacte à -195°C , il faut appliquer la correction indiquée par EMMETT et BRUNAUER (62). Nous avons utilisé pour nos mesures de l'azote à 99,98 % fourni par la Société de l'Air Liquide.

D) ÉTUDE STRUCTURALE

Elle se fait suivant la méthode des poudres de DEBYE-SCHERRER (*). Les échantillons destinés aux examens de structure et de texture ont été préparés de la façon suivante : au lieu d'enregistrer photographiquement le déplacement du spot lumineux dans l'appareil Le Châtelier-Saladin, nous suivons les évolutions de ce dernier sur un verre dépoli. Lorsque nous notons un point singulier, le bloc d'analyse thermique est rapidement sorti du four et la substance récupérée mise dans un exsiccateur. L'échantillon ainsi prélevé est ensuite soumis à la diffraction des rayons X et à la mesure des surfaces spécifiques.

*
* *

MATIÈRES PREMIÈRES

Du fait de la diversité des états cristallins de l'alumine hydratée, la nomenclature de ces derniers change souvent avec les auteurs. Nous avons adopté la classification minéralogique. En ce qui concerne la dénomination des phases cristallisées anhydres et leur identification à l'aide de la diffraction aux rayons X (radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$) nous avons adopté les données de H.-C. STUMPF de l'ALCOA concernant les valeurs de d et les intensités des raies (tableau I).

(*) Nous tenons à remercier bien vivement B. IMELIK et L. DE MOURGUES qui ont bien voulu s'occuper des examens de structure de nos échantillons.

TABLEAU I.

Alpha Trihydrate ou Hydrargillite	Bêta Trihydrate ou Bayerite	Alpha Mono- hydrate ou Boehmite	Bêta Mono- hydrate ou Diaspore	Chi	Gamma	Eta	Delta	Kappa	Thêta	Alpha	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	
4,82	10	6,15	10	4,70	3	4,6	4	5,02	3	3,48	8
4,73	9	3,15	9	3,97	8	2,8	2	4,55	3	2,55	9
3,30	6	2,33	9	3,20	3	2,40	6	4,07	2	2,38	7
3,17	3	1,97	3	2,54	6	2,27	3	2,87	4	2,08	10
3,08	2	2,69	3	2,37	2	2,28	2	3,04	4	2,85	8
2,44	8	1,85	9	2,33	8	2,18	2	2,73	8	2,72	8
2,45	3	1,80	1	2,33	8	2,11	3	2,79	6	1,74	8
2,37	8	1,76	3	2,32	6	1,97	8	2,70	2	1,60	10
2,28	2	1,65	8	2,12	6	1,98	10	2,58	3	2,56	3
2,23	3	1,52	3	2,08	4	1,95	6	2,43	6	2,43	8
2,15	6	1,48	1	1,39	10	1,54	2	2,28	4	1,54	4
2,03	8	1,45	8	1,90	2	1,52	2	2,41	3	1,51	4
1,98	8	1,43	6	1,81	3	1,40	10	2,32	4	1,40	7
1,90	6	1,41	1	1,72	2	1,21	1	1,95	3	1,369	10
1,86	1	1,39	2	1,71	3	1,14	2	2,16	1	1,335	1
1,79	8	1,375	3	1,67	2	1,03	1	2,11	8	1,272	1
1,74	8	1,301	8	1,63	6	1,04	1	2,06	3	1,235	6
1,67	8	1,280	1	1,56	3	1,00	1	1,99	4	1,187	3
1,65	1	1,248	1	1,52	2	1,49	4	1,95	2	1,156	1
1,63	1	1,217	1	1,48	2	1,45	3	1,91	6	1,145	3
1,58	2	1,202	2	1,475	6	1,40	6	1,87	6	1,123	3
1,57	1	1,190	1	1,420	3	1,39	10	1,82	3	1,097	4
1,55	1	1,172	3	1,395	2	1,74	2	1,73	4	1,076	4
1,52	1	1,156	6	1,375	1	1,64	6	1,61	2	1,042	5
1,50	1	1,148	1	1,355	2	1,54	1	1,54	1	1,016	2
1,48	1	1,130	6	1,335	1	1,49	3	1,49	3	0,996	5
1,45	6	1,110	3	1,315	1	1,43	8	1,43	10		
						1,39	10	1,39	2		
						1,34	3	1,23	2		

Boehmite.

La Société d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine nous a fourni ce produit, préparé par autoclavation de l'hydrargillite durant deux heures à 200° C. L'hydrargillite traitée est le produit industriel issu du cycle Bayer soumis à de nombreux lavages. C'est un solide bien cristallisé. Les impuretés sodiques dans le trihydrate (17 mg/100 g pour le produit calciné à 900° C) ont disparu du fait de l'autoclavation. La teneur en eau déterminée par perte au feu est 17,8 % ; ce qui correspond à une composition de Al_2O_3 , 1,18 H_2O . Il est remarquable d'ailleurs que la composition stoechiométrique soit toujours dépassée, les teneurs en eau des produits étudiés par divers auteurs variant entre 1,10 et 1,25 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Gel de boehmite.

Cette forme de boehmite est obtenue par action à chaud (90-95° C) d'une solution concentrée d'acide minéral fort (par exemple NO_3H $d = 1,32$) sur une solution d'aluminate de sodium titrant 10 à 15 g d'aluminium par litre (63). L'acide est progressivement versé dans la solution jusqu'à neutralité. Le gel est séparé et lavé à froid au filtre-pressé. Le choix de réactif et les conditions opératoires ne permettent pas d'aboutir à un hydrate rigoureusement pur. Le produit calciné à 900° C a la composition moyenne suivante :

Al_2O_3	$\geq$	99	%
Na_2O	$\leq$	1	—
Fe_2O_3	$<$	0,5	—
SiO_2	$\leq$	0,4	—
TiO_2	$<$	0,05	—

La teneur en eau totale du produit conservé à l'air est de 35 % mais 15 % environ s'éliminent par étuvage à 110° C comme par traitement sous vide à la température ordinaire.

Hydrargillite.

L'hydrargillite étudiée au chapitre III est un produit préparé à l'échelle industrielle par le procédé Bayer (64). Il nous a été fourni par la Société d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine. C'est un produit bien cristallisé dont la teneur en eau totale est de 34,8 % ; ce qui correspond environ à la composition théorique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Il n'est pas hygroscopique.

Bayerite.

Ce produit est préparé par action d'eau courante, de CO_2 sur une solution d'aluminate de sodium à la température ordinaire (180 g de soude et 60 g d'alumine par litre). Le précipité est filtré puis lavé très abondamment à

l'eau jusqu'à disparition des dernières traces de carbonate. Il se présente alors sous forme de particules fines bien cristallisées. Après étuvage à 100° C, la perte au feu accuse une teneur en eau totale de 35,7 %, ce qui correspond à la composition de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,15 \text{ H}_2\text{O}$. Ce composé, comme l'hydrargillite, n'est pas hygroscopique.

Alumines amorphes.

Celles-ci sont préparées suivant les méthodes indiquées par B. IMELIK, M.-V. MATHIEU, M. PRETTRE et S. TEICHNER (65) :

1° *Amorphe «1A»*. Elle a été préparée de façon suivante par M.-V. MATHIEU : un litre de solution de nitrate d'aluminium contenant 21 g d'ions de ce métal est additionné à froid d'ammoniaque 10 M en brassant vigoureusement le mélange jusqu'à pH 5. L'addition se fait à un débit tel que la précipitation dure une heure. Le précipité est immédiatement centrifugé puis soumis à une série de lavages à l'eau distillée, chaque lavage étant suivi d'une centrifugation. Les lavages cessent quand la dernière eau de lavage n'accuse plus la présence d'ions NH_4^+ au réactif de NESSLER. Le gel obtenu est séché à l'étuve à 70° C, la perte au feu donne une teneur en produits volatils de 49,5 % dont 19,2 sont constitués par N_2O_5 .

2° *Amorphe Am_{FV}*. L'amorphe «1A» est lavée deux fois à l'alcool méthylique dans le but essentiel d'éliminer le mieux possible l'eau d'adsorption et de gonflement. Il est ensuite traité par une solution N/10 de potasse dans le méthanol durant huit heures (un litre de solution pour 15 g de gel sec). Le nitrate de potassium ainsi formé est extrait au soxhlet par le méthanol anhydre. Le gel est ensuite conservé sous vide à la température ordinaire en présence de P_2O_5 .

3° *Amorphe S₃H*. Elle a été préparée par S. TEICHNER (66) à partir du méthylate d'aluminium obtenu lui-même suivant le mécanisme :



Hydrolysé à température ambiante par de la vapeur d'eau, ce méthylate conduit à l'alumine de structure amorphe et répondant sensiblement à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

4° *Amorphe S₃H₁₀₀*. Le méthylate d'aluminium hydrolysé à 100° C par la vapeur d'eau jusqu'à poids constant donne un composé amorphe de très grande surface spécifique et de composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,8 \text{ H}_2\text{O}$.

CHAPITRE II

ÉVOLUTIONS DE LA BOEHMITE CRISTALLISÉE ET DU GEL DE BOEHMITE

BOEHMITE CRISTALLISÉE

Analysant une bauxite française provenant des Baux, BOEHM (67) a établi sa composition chimique et mis en évidence un nouvel hydrate isomère du diaspoire. Il a montré aussi qu'un tel solide pouvait être préparé par autoclavation pendant quelques heures à 200° C d'un trihydrate fraîchement précipité à partir d'une solution d'un sel d'aluminium. Quelques années après, DE LAPPARENT (68), a montré l'analogie morphologique de ce solide avec la lépidocrocite, oxyde de fer monohydraté. Depuis cette époque, en hommage à BOEHM, on a appelé boehmite ce monohydrate d'alumine.

Dès 1928, le brevet TOSTERUD (69) décrit une préparation par chauffage à l'autoclave d'un trihydrate avec une solution sodique. HUTTIG, WITTGENSTEIN et PETER (70) obtinrent la boehmite par voie sèche en chauffant un trihydrate dans une bombe à 200° C pendant cinq heures, et en refroidissant lentement.

FRICKE et SEVERIN (71) ont obtenu des boehmites bien cristallisées en chauffant un trihydrate à l'autoclave sous 200 atmosphères pendant plusieurs jours. HUTTIG et WITTGENSTEIN (72), par l'étude des isobares de décomposition des hydrates d'alumine, sous une pression de vapeur d'eau sensiblement constante de 10 mm de mercure, ont obtenu la chaleur de réaction suivante :



La boehmite et le diaspoire ont une structure orthorhombique décrite par EWING (73), HOPPE (74), REICHERTZ et YOST (75). ERVIN (76) a signalé

une différence dans le réseau cristallin des deux monohydrates : alors que les atomes d'oxygène sont tous de même nature dans les mailles du diaspore, deux types distincts sont remarqués dans celles de la boehmite ; ce qui donne une structure en couches dont l'arrangement est plus ou moins régulier. RUSSELL (77) a montré que la structure de l'oxygène dans la boehmite n'est pas compacte. Elle est formée de couches décalées les unes par rapport aux autres et dans lesquelles les ions oxygènes ont un empilement cubique.

De l'étude de l'équilibre des solutions alumine-soude à diverses températures, BAUMEISTER et FULDA (78) ont conclu à un passage du tri en monohydrate par dissolution dans la soude. Mais GINSBERG et KÖSTER (79), en effectuant les mêmes genres d'expériences, excluent l'hypothèse précédente et suggèrent l'explication de cette transformation par un simple réarrangement cristallin dont la vitesse augmente avec l'élévation de température. Ils ont constaté néanmoins qu'une faible trace de soude influe sur la vitesse de réaction à toute température.

Dans leur étude des bauxites à forte teneur en boehmite, LALANDE, Mc CARTER et SANBORN (80) ont mis en évidence un phénomène endothermique qui se produit vers 450-550° C.

En calcinant pendant une heure, soit dans l'air sec, soit dans la vapeur d'eau, la boehmite (à 16,9 % d'eau) résultant d'un traitement du trihydrate à 200° C en autoclave, STUMPF, RUSSELL, NEWSAME et TUCKER (81) ont donné entre autres résultats le mécanisme d'évolution suivant :

Behmite $\rightarrow$ alumine gamma $\rightarrow$ delta $\rightarrow$ thêta $\rightarrow$ alpha.

THIBON, CHARRIER et TERTIAN (82), en faisant des essais successifs de calcination isotherme (durée deux heures) sur divers échantillons de boehmites plus ou moins cristallisées, ont proposé l'évolution suivante :

Boehmite $\rightarrow$ alumine éta $\rightarrow$ thêta $\rightarrow$ alpha.

Sur une boehmite de grande surface spécifique, ils ont obtenu une autre filiation :

Boehmite $\rightarrow$ alumine gamma $\rightarrow$ delta₁ (delta₁ étant la forme anhydre précédant thêta).

IMELIK, PETITJEAN et PRETTRE (83) ont montré que la dissociation thermique de la boehmite cristallisée est, à l'opposé de celle du gel, une évolution univariante. Par ailleurs, dans l'étude des variations de structure, ils ont conclu que le passage boehmite cristallisée-corindon se fait par la même succession de phases que le gel correspondant :

Boehmite $\rightarrow$ alumine éta $\rightarrow$ alumine thêta' $\rightarrow$ alumine thêta $\rightarrow$ alumine alpha où, par alumine thêta', ils désignent la phase observée à 800° C qui leur paraît caractériser une alumine thêta mal cristallisée. Les produits de dissociation de la boehmite cristallisée et ceux du gel de boehmite se différencient cependant par un important décalage de l'état d'organisation cristalline dans l'échelle de température. Les premiers évoluent

plus rapidement que les seconds quand la température s'élève. Aussi l'alumine thêta' n'est elle pas observable dans le gel calciné.

PETITJEAN (84) a fait ressortir, entre autres résultats obtenus au cours de chauffages isothermes et infiniment lents, que l'évolution de structure d'une boehmite cristallisée suivie au spectrographe infra-rouge est tout à fait parallèle à celle fournie par les diagrammes de diffraction X, qu'à tous les stades de déshydratation, ses phases intermédiaires sont capables de se réhydrater en bayerite à pression ordinaire.

*
* *

ÉVOLUTIONS THERMIQUE ET CHIMIQUE

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre premier, les évolutions thermique et chimique sont suivies simultanément dans les mêmes conditions (de chauffage, de tassement et autant que possible sous la même pression partielle de vapeur d'eau). Remarquons tout d'abord que nos variations de composition chimique diffèrent de beaucoup de celles observées par d'autres auteurs (81) (82) (83) qui ont opéré dans des conditions différentes (chauffages isothermes en montée de température infiniment lente).

Nos courbes des figures VII et VIII sont relatives à la dissociation thermique d'une boehmite bien cristallisée de composition : $\text{Al}_2\text{O}_3, 1,18\text{H}_2\text{O}$.

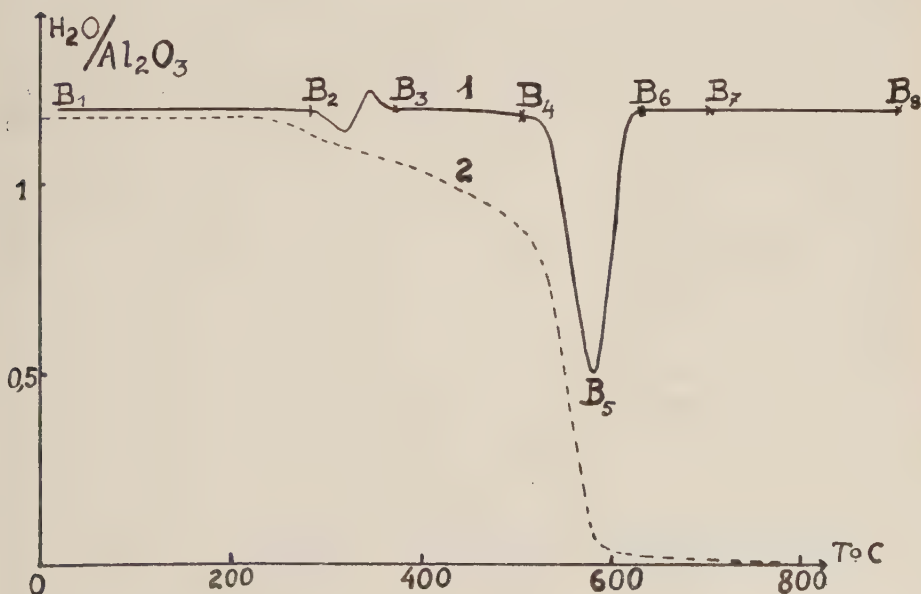


Fig. VII.

Dissociation thermique de la boehmite cristallisée.

La vitesse de chauffe est de $8^{\circ}/\text{mn}$. A cause de l'inertie du four, cette vitesse ne devient linéaire qu'à partir de 80°C . Sur ces deux figures, les courbes en trait plein reproduisent l'enregistrement obtenu par analyse thermique différentielle; la courbe en traits interrompus de la figure VII exprime, en fonction de la température, la variation de composition chimique; celle de la figure VIII donne en ordonnée le rapport dp/dt qui représente le nombre de milligrammes d'eau perdus par minute et rapporté à un gramme de produit initial. Cette dernière représentation a l'avantage de donner la valeur limite de dp/dt pour laquelle il y a une évolution thermique correspondante. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que, dans les conditions d'une chauffe rapide comme la nôtre, la déshydratation de la boehmite se fait en quatre étapes dans l'échelle des températures :

1° De 20 à 280°C , ce solide est d'une stabilité remarquable. Aucun effet thermique n'est décelé; néanmoins, vers 240°C , nous notons un commencement de départ de l'eau excédentaire qui est d'ailleurs très faible.

2° Entre 280 et 500°C , la boehmite perd assez régulièrement une partie de son eau de constitution, pour atteindre au terme de cette étape, une composition voisine de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$. Cependant, la vitesse de déshydrata-

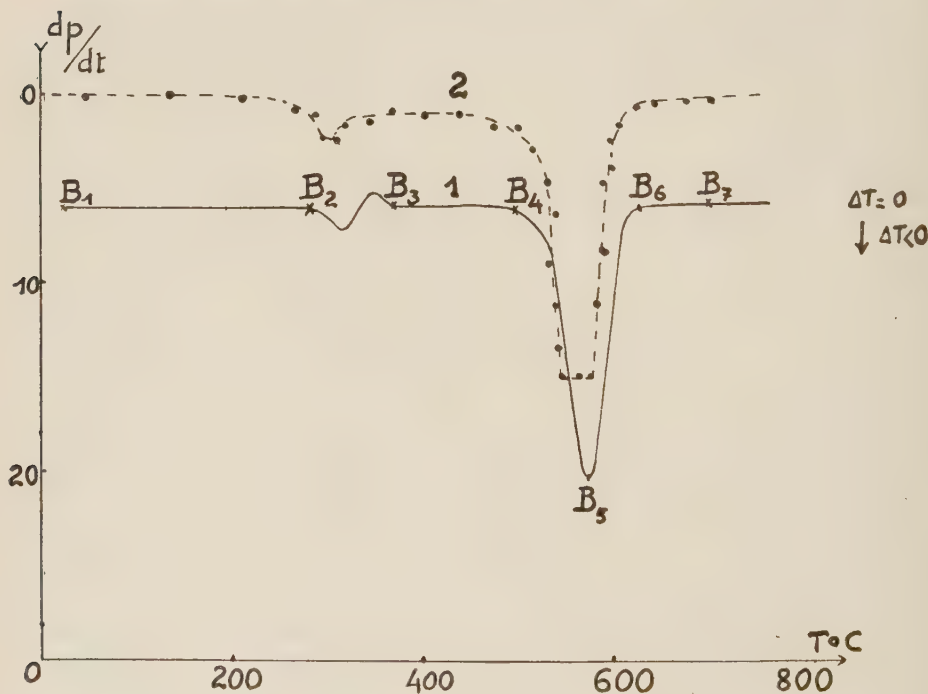


Fig. VIII.

Analyse thermique différentielle
comparée à la variation de vitesse spécifique de déshydratation.

tion est relativement faible ; elle est dans l'ensemble de l'ordre de 1 à 2 mg par minute et par gramme de produit initial (cf. courbe 2, fig. VIII). Elle n'est presque jamais suffisante pour provoquer une variation d'enthalpie décelable à l'analyse thermique différentielle.

Cependant, nous avons relevé une faible encoche endothermique entre 280 et 350° C. L'excédent d'eau de la boehmite, comme les courbes d'analyse thermique relatives à l'hydrargillite et à la bayerite, suggèrent que cette encoche serait due à la déshydratation d'un trihydrate qui se trouverait en faible quantité dans la boehmite. A 350° C, la courbe de perte de poids (courbe 2, fig. VII) accuse encore une composition de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$. Il semblerait donc que la composition exacte de la boehmite ne soit pas $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puisque l'eau de constitution encore en excédent ne paraît pas imputable à de l'hydrargillite encore présente. Vers 350-370° C, au processus endothermique observé entre 280 et 350° C, succède un phénomène exothermique nettement décelable (courbe 1, fig. VII). La seule interprétation plausible d'une telle exothermicité est une réorganisation cristalline.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons soumis à l'analyse thermique différentielle des produits ayant subi un début de déshydratation. La courbe 2 de la figure IX (la courbe 1 est la reproduction de la fig. VII) est relative à un composé de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtenu par notre camarade

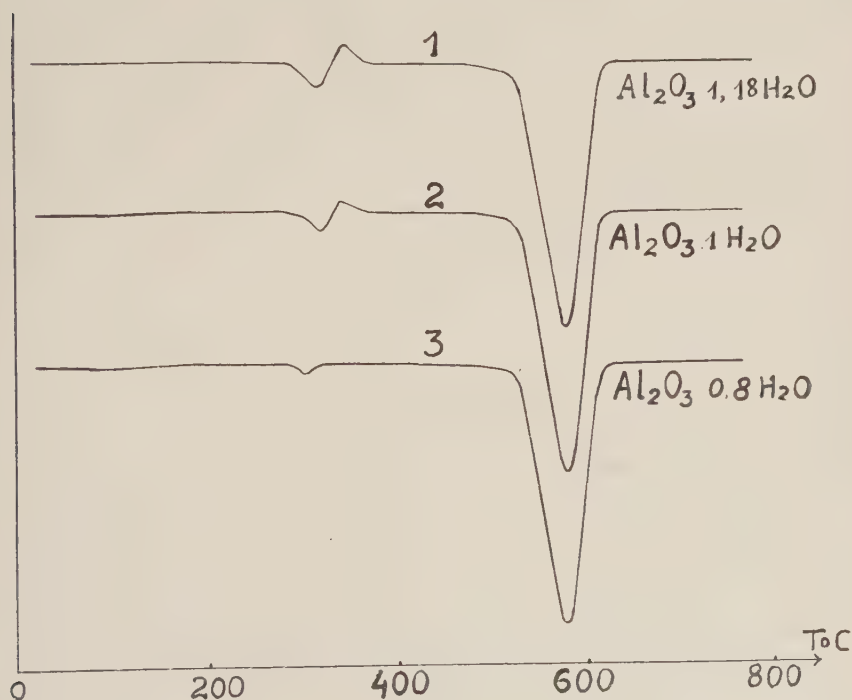


Fig. IX.

PETITJEAN (84) en chauffant la boehmite de départ à pression ordinaire pendant vingt-quatre heures à 300° C, puis trente-huit heures à 360° C ; la courbe 3 de la même figure concerne le produit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ obtenu en soumettant le produit initial à un chauffage isotherme à 300° C pendant vingt-quatre heures, puis 410° C pendant vingt-huit heures. La courbe 2 (fig. IX) est semblable à la courbe 1 ; cependant, les deux accidents thermiques entre 280 et 350° C s'atténuent légèrement. Dans la courbe 3 de la même figure, la faible encoche exothermique disparaît, mais on observe encore un très faible phénomène endothermique. Les phénomènes qui se succèdent entre 280 et 370° C sont donc complexes et leur interprétation exige une connaissance exacte du comportement thermique de tous les hydrates d'alumine cristallisés ou non.

3° Dans le domaine de température compris entre 500 et 580° C, s'observe la plus forte vitesse de dissociation de la boehmite cristallisée accompagnée d'un crochet endothermique très marqué (portion B_4B_5 de la courbe 1, fig. VII). La teneur en eau du solide (courbe 2, fig. VII) décroît simultanément environ de 0,8 à 0,1 H_2O . Le rapport dp/dt (fig. VIII) atteint son maximum vers 540° C (environ 15 mg par gramme de produit initial et par minute) et demeure constant entre 540 et 580° C.

4° Enfin, la dernière étape de l'évolution thermique commence à partir de 580° C. La vitesse de dissociation diminue fortement pour devenir presque nulle dès 620° C ; la différence de température ΔT entre l'échantillon et la substance témoin tend rapidement vers 0. Simultanément, l'eau de constitution restante (environ 0,1 H_2O) ne diminue que très faiblement. Dans nos conditions de chauffage rapide, la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}_2\text{O}$ n'est pas encore atteinte à 800° C.

*
* * *

ÉVOLUTION DE TEXTURE

Comme nous l'avions annoncé dans le chapitre premier, afin de préciser nos évolutions thermique et chimique, nous avons préparé des échantillons qui doivent être soumis à l'étude de texture et de structure en adoptant les mêmes conditions de chauffe que pour les analyses thermiques. Autrement dit, après avoir effectué ensemble l'enregistrement *continu* de l'analyse thermique différentielle et suivi la perte de poids à la Balance Guichard, nous reprenons l'analyse thermique dans un autre but, celui de prélever les produits intermédiaires au cours de la déshydratation, suivant les méthodes exposées dans le chapitre premier. Les échantillons prélevés à divers stades correspondent aux points (B_1 à B_9) marqués sur nos figures VII

et VIII. Nous avons mesuré leurs surfaces spécifiques par adsorption d'azote à -195°C suivant la méthode B. E. T. ; la détermination de leur structure a été faite dans notre laboratoire par L. DE MOURGUES. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

TABLEAU II.

Échantillons	T° C	% d'H ₂ O	Formules	Surfaces m ² /g	Structure
B ₁	Ord	17,25	Al ₂ O ₃ .1,18H ₂ O	0	Boehmite + un faible % d'hydrargillite
B ₂	280	16,50	— .1,13 —	ε	Boehmite + un faible % d'hydrargillite
B ₃	370	15,75	— .1,06 —	5	Boehmite bien cristallisée
B ₄	500	12,50	— .0,8 —	10	Boehmite bien cristallisée + une raie d'une alumine anhydre
B ₆	630	1	— .0,03 —	80	Alumine éta + traces de boehmite
B ₇	700	ε	— .0,01 —	25	Alumine éta + traces de boehmite
B ₈	900	0	Al ₂ O ₃ .O —	15	Alumine éta

Le produit initial ne présente que la surface géométrique des grains, surface qui est à la limite de sensibilité de la mesure. Une déshydratation jusqu'à 500°C (échantillon B₄) n'entraîne que la formation d'une surface très limitée. A partir de 500°C , la dissociation provoque une évolution de texture conforme dans l'ensemble aux observations de RUSSELL et COCHRAN (85) et à celles de PRETTRE et collaborateurs (83). Elle développe la texture poreuse parallèlement à la variation de composition chimique, voire même aux évolutions thermiques. En effet, entre les points B₄ et B₆ (courbe 1, fig. VII), qui limitent l'encoche endothermique dont la partie descendante correspond à la plus forte vitesse de dissociation, les surfaces spécifiques croissent brusquement de 10 à 80 m²/g. Elles diminuent par la suite très régulièrement : l'échantillon B₇ prélevé à 700°C n'a plus qu'une surface de 25 m².

Enfin, si nous comparons l'évolution de texture de la boehmite au cours de sa dissociation, effectuée d'une part à l'aide des chauffages infiniment lents jusqu'à poids constant, d'autre part, avec une chauffe rapide comme la nôtre, nous constatons que l'allure générale de la courbe des surfaces spécifiques, en fonction de la teneur en eau du solide, est la même dans les deux cas. Notons cependant que le maximum de texture poreuse que nous

avons obtenu (80 m^2) est inférieur à celui qu'a obtenu PETITJEAN (84) d'une vingtaine de mètres carrés.

*
* *

ÉVOLUTION DE STRUCTURE

Cette étude est faite à partir des échantillons prélevés au cours de l'analyse thermique et qui ont servi à l'étude de texture. Les résultats sont résumés dans le tableau II.

Le produit initial possède toutes les raies de la boehmite et les principales de l'hydrargillite. L'absence totale de halo central montre de plus qu'il n'y a pas d'alumine amorphe. Par contre, sur l'échantillon B_3 (370°C), le diagramme de l'hydrargillite a disparu.

Le solide ne révèle que la structure de la boehmite jusqu'à 500°C bien que la composition chimique soit alors de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$.

Les raies de l'alumine β n'apparaissent que vers 600°C (par exemple dans l'échantillon B_6 prélevé à 630°C). Cette phase est l'unique forme d'alumine anhydre que nous ayons obtenue en chauffage rapide jusqu'à 900°C . B. IMELIK, PETITJEAN et M. PRETTRE (83) ont observé la succession complète des formes anhydres depuis l'alumine β jusqu'à l' α , mais au terme de chauffages très prolongés.

*
* *

MESURE DE LA CHALEUR DE DÉSHYDRATATION

Nous avons pu mener à bien cette mesure grâce au concours de MM. Ch. EYRAUD, R. GTON, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE (86).

La technique employée est l'analyse enthalpique différentielle. Elle permet de tracer la courbe de la figure X. Nous avons employé un mélange de $0,45 \text{ g}$ de graphite et $1,05 \text{ g}$ de boehmite cristallisée. La résistance électrique du creuset contenant la poudre d'analyse est de 19 ohms à la température ambiante.

Nous nous sommes servi du planimètre d'AMSLER pour mesurer l'aire intéressante, limitée sur l'axe des abscisses par les points a et b . Dans cet intervalle, notre échantillon a perdu $0,8\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Notre produit initial titre $1,25\text{H}_2\text{O}$, ce qui donne en poids 18% d'eau. Ramené à la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$, cette teneur en eau totale n'est plus que $12,5 \%$. Par conséquent, sur le poids de départ, il ne faut considérer dans le calcul de la déshydratation que 1 g .

D'autre part, sur notre graphique de la figure X, une surface de $25,0 \text{ cm}^2$

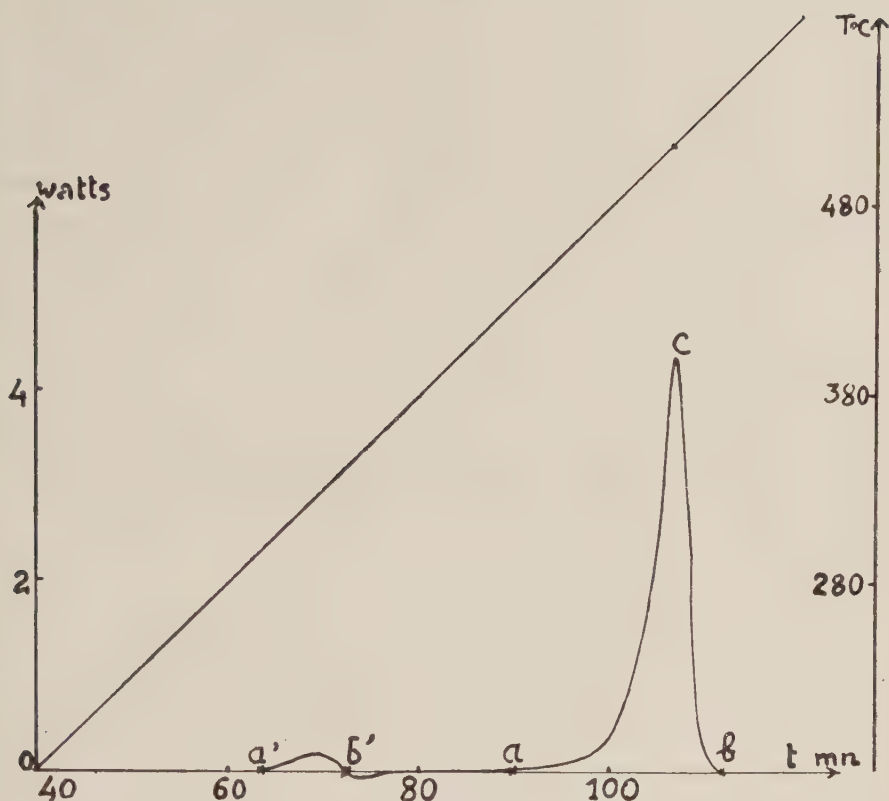


Fig. X (échelle $\frac{1}{2}$).

Analyse enthalpique de la boehmite cristallisée.

correspond à 2.400 joules. Comme le planimètre d'AMSLER donne $12,7 \text{ cm}^2$ pour la surface limitée par a et b , sur l'axe des abscisses, nous avons :

$$\frac{2.400 \times 12,7 \times 120}{4,186 \times 25,0 \times 1,0 \times 1.000} = 35,0 \text{ Kcal. pour une mole de boehmite}$$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et cela à la température expérimentale moyenne de 510°C ou 783°K (repérée par le point c).

Pour ramener aux conditions standards, nous employons la formule de KIRSCHOFF :

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{783}^0 - \sum_{n=1}^{n-1} (H_{783}^0 - H_{298}^0) \quad (1)$$

D'autre part, les Tables (109) donnent les chaleurs spécifiques molaires suivantes à 298°K :

C_p^0 corindon : 18,88 cal./deg./mole.

C_p^0 boehmite : 31,37 — —

$C_p^0 \text{ H}_2\text{O}_g$: 8,025 — —

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Pour H}_2\text{O}_{(g)} (106) : & \text{H}^{\circ}_{298} - \text{H}^{\circ}_0 & = + 2,368 \text{ Kcal.} \\
 & \text{H}^{\circ}_{700} - \text{H}^{\circ}_0 & = + 5,771 \text{ —} \\
 & \text{H}^{\circ}_{800} - \text{H}^{\circ}_0 & = + 6,689 \text{ —} \\
 \text{et en intrapolant} & \text{H}^{\circ}_{783} - \text{H}^{\circ}_0 & = + 6,533 \text{ —} \\
 \text{D'où} & \text{H}^{\circ}_{783} - \text{H}^{\circ}_{298} & = + 4,165 \text{ —}
 \end{array}$$

Pour l'alumine anhydre, nous ne disposons que des données enthalpiques sur le corindon (107) :

$$\begin{array}{lcl}
 & \text{H}^{\circ}_{298} - \text{H}^{\circ}_0 & = + 2,394 \text{ Kcal.} \\
 & \text{H}^{\circ}_{700} - \text{H}^{\circ}_0 & = + 12,331 \text{ —} \\
 & \text{H}^{\circ}_{800} - \text{H}^{\circ}_0 & = + 15,169 \text{ —}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl}
 \text{En intrapolant :} & \text{H}^{\circ}_{783} - \text{H}^{\circ}_0 & = + 14,686 \text{ Kcal.} \\
 \text{et} & \text{H}^{\circ}_{783} - \text{H}^{\circ}_{298} & = + 12,292 \text{ —}
 \end{array}$$

Nous admettons, pour la boehmite _(c) :

$\text{H}^{\circ}_{783} - \text{H}^{\circ}_{298} = + 18,7 \text{ Kcal.}$ (en tenant compte des données enthalpiques sur l'hydrargillite et sur le corindon, dans le même domaine de température).

Nous avons donc :

$$\sum_{n'=n}^n (\text{H}^{\circ}_{783} - \text{H}^{\circ}_{298}) = + 18,7 - 12,292 - 4,165 = 2,2 \text{ Kcal.}$$

La relation (1) devient :

$$\Delta \text{H}^{\circ}_{298} = \Delta \text{H}^{\circ}_{783} - \sum_{n'=n}^n (\text{H}^{\circ}_{783} - \text{H}^{\circ}_{298}) = 35,0 - 2,2 = + 32,8 \text{ Kcal.}$$

Nous pouvons donc écrire finalement la relation :

$$\text{boehmite}_{(c)} \rightarrow \text{alumine anhydre}_{(c)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad \Delta \text{H}^{\circ}_{298} = + 32,8 \text{ Kcal.}$$

D'autre part, en vue de chiffrer le pourcentage d'hydrargillite en impureté dans la boehmite cristallisée, nous avons mesuré l'aire de l'encoche limitée par a' et b' sur l'axe des abscisses. Cette aire est de $0,6 \text{ cm}^2$.

De plus, la chaleur de déshydratation de l'hydrargillite dans les conditions standards est de $+ 70,4 \text{ Kcal./mole}$ d'après les données du chapitre suivant.

Nous avons donc, dans notre produit de départ ($1,05 \text{ g}$ de boehmite cristallisée), un poids d'hydrargillite de :

$$\frac{2.400 \times 0,6 \times 156}{4,186 \times 25 \times 70.400} = 0,0305 \text{ g}$$

ce qui correspond à un pourcentage de :

$$\frac{0,0305 \times 100}{1,05} = 3 \%$$

Enfin, à partir de la chaleur de déshydratation qui vient d'être déterminée, nous pouvons calculer la chaleur de formation de la boehmite cristallisée à composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En effet, les Tables donnent, pour l'eau et l'alumine anhydre, les chaleurs de formation suivantes à 298° K :

$$\text{H}_2\text{O}_{(g)} : \Delta \text{H}^{\circ}_F = - 57,7979 \text{ Kcal.} \quad (109)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_{3(c)} : \Delta \text{H}^{\circ}_F = - 384,84 \text{ Kcal.} \quad (109)$$

D'après notre résultat, la chaleur de formation de la boehmite sera :
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(c)} : \Delta H^\circ_F = - (57,7979 + 384,84 + 32,8) = - 475,4379 \text{ Kcal.}$

Notre valeur est à rapprocher de celle des Tables des auteurs américains, et reproduite par A.-S. RUSSEL (*l. c.*) : $\Delta H^\circ_F = - 471 \text{ Kcal./mole de mono-hydrate.}$ Ce qui représente une erreur expérimentale de moins de 1 %.

Remarquons enfin que la courbe d'analyse enthalpique ainsi obtenue a même allure générale que celle de l'analyse thermique différentielle. Notons cependant qu'il y a un décalage général dans l'échelle des températures. Ceci est dû à deux causes principales :

1° Nous avons employé ici une vitesse de chauffe plus faible (environ 5°/mn).

2° Le milieu réactionnel est rendu bon conducteur de la chaleur par l'incorporation du graphite.

Il se confirme d'autre part que la réorganisation cristalline qui succède au départ d'eau du résidu d'hydrargillite est un phénomène exothermique (57) (58).

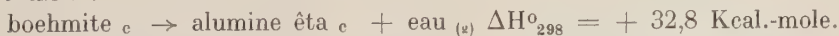
*
* *

Ainsi, l'utilisation simultanée des cinq techniques citées précédemment nous a fourni une description complète de l'évolution du solide au fur et à mesure que progresse la dissociation au cours d'un chauffage en montée linéaire rapide de température.

En laissant temporairement de côté les accidents thermiques et les faibles variations de composition chimique observées entre 280 et 370° C, cette évolution se divise en trois étapes :

1° En dessous d'environ 500° C, le solide montre une stabilité thermique remarquable, sa composition chimique ne varie que très lentement. La surface spécifique demeure très faible, n'impliquant qu'une texture poreuse très limitée ou localisée à la surface des grains. Aucune phase cristalline moins hydratée que la boehmite n'est décelable par diffraction X.

2° Entre 500 et 580° C, la dissociation du solide acquiert progressivement une vitesse élevée entraînant une grosse absorption de calories. La teneur en eau du solide passe de 0,8 à 0,1 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette évolution importante dure une dizaine de minutes environ. En même temps, se développe parallèlement une texture poreuse qui atteint son maximum au terme de cette étape ; nous voyons aussi apparaître une nouvelle phase médiocrement organisée, celle de l'alumine éta. Le mécanisme de dissociation du solide est alors :



3° Enfin, la dernière étape commence au delà de 580° C. Elle est caractérisée par le fait que le solide fait preuve d'une forte résistance à la déshydratation. Les diagrammes de diffraction X des échantillons montrent des

raies de plus en plus nettes de l'alumine éta en même temps que disparaissent les dernières raies de la boehmite.

* * *

GEL DE BOEHMITE

Il importe de souligner dès maintenant les différences nettes existant entre la boehmite préparée comme il a été dit précédemment et la phase cristallisée obtenue par voie aqueuse, généralement sous forme de gel, présentant sensiblement le même diagramme de diffraction X. Lorsqu'on traite un sel d'aluminium par un alcali, ou un aluminat par un acide fort, il ressort de nombreuses études cristallographiques faites par divers auteurs (87) (88) (89) que le précipité présente très souvent des caractères structuraux très proches de ceux de la boehmite. JAYARAMAN et SRIKANTAN (90) ont étudié de tels gels préparés par addition d'ammoniaque aux solutions de divers sels d'aluminium. RUSSEL et COCHRAN (85) ont suivi les évolutions thermique et texturale d'un gel obtenu par action du gaz carbonique sur l'aluminat de sodium. Les travaux de BLANCHIN, IMELIK et PRETTRE sur un gel de boehmite (91) (92), sur les hydrates d'alumine et leurs produits de décomposition partielle (98) montrent que des méthodes de voie humide comme de voie sèche donnent toute une gamme de solides de composition chimique très variable mais ne révélant tous aux rayons X que l'organisation structurale de la boehmite. Plus récemment, PAPEE (93) a étudié un gel préparé par action de l'ammoniaque sur un nitrate d'aluminium à pH 7,5 et à la température ordinaire.

Nous avons examiné un gel dont la teneur en eau totale est de 35,7 % ; après étuvage à 110° C, sous la pression atmosphérique pendant plusieurs jours, le solide ayant perdu 15,6 % de son poids, ce pourcentage doit être considéré comme étant de l'eau de gonflement et d'absorption. Le gel de boehmite renferme alors 20,1 % d'eau de constitution, ce qui correspond à une composition de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,42\text{H}_2\text{O}$.

Remarquons tout d'abord que les gels préparés par divers auteurs en précipitant l'alumine de ses solutions donnent rarement la même teneur en eau de constitution. A cette variation de la composition chimique, peuvent correspondre des différences de comportement au cours d'un même traitement thermique et *à fortiori* au cours de traitements différents.

Le diagramme de diffraction X de notre produit de départ donne des raies élargies ; ce qui prouve que les cristallites responsables des phénomènes de diffraction sont très petites, de l'ordre de 60 à 70 Å de diamètre moyen (92). Mais l'absence de halo central intense interdit d'envisager la présence d'une phase désordonnée ou amorphe à côté de la phase microcristalline de type boehmite.

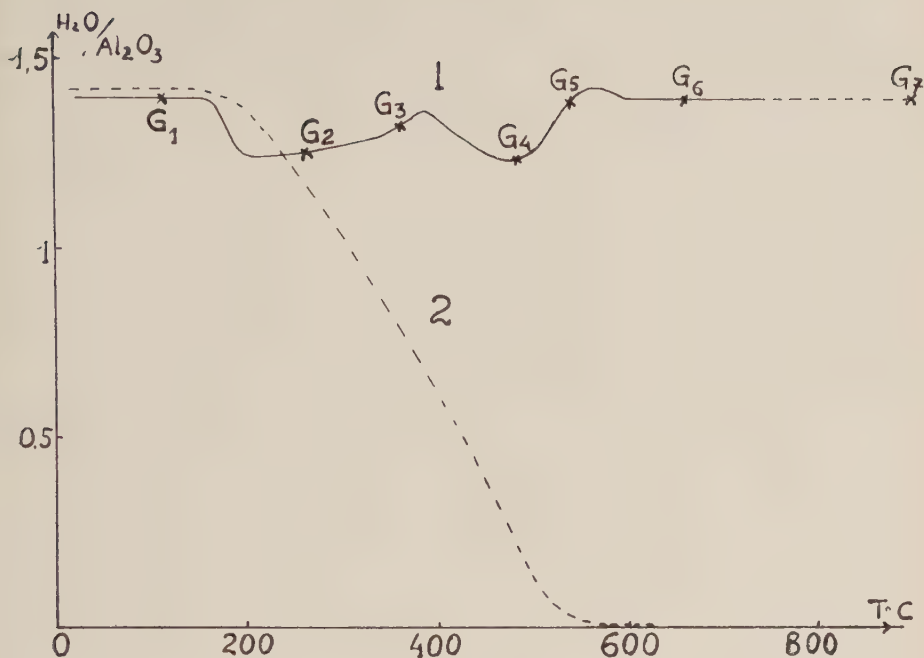


Fig. XI.

Dissociation d'un gel de boehmite.

Les courbes 1 et 2 de la figure XI reproduisent respectivement les enregistrements continus obtenus par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie ($\nu = 8^\circ/\text{mn}$). Le tableau suivant résume les résultats de l'étude de l'évolution texturale et structurale de divers prélèvements effectués au cours d'une même chauffe rapide.

TABLEAU III.

Échan- tillons	T° C	% d'H ₂ O	Formules	Sur- faces m ² /g	Structure
G ₁	110	20,1	Al ₂ O ₃ ·1,42H ₂ O	295	Boehmite
G ₂	260	17	— .1,17 —	300	Boehmite
G ₃	360	12,5	— .0,8 —	305	Boehmite
G ₅	540	1	— .0,03 —	300	Alumine gamma
G ₆	660	0	Al ₂ O ₃	260	Alumine gamma
G ₇	900	0	—	220	Alumine éta

L'examen de ces données nous montre que la dissociation thermique de notre gel, préalablement débarrassé de son eau d'absorption, se fait en trois étapes distinctes dans l'échelle des températures :

1° Entre 20 et 160° C, sous la pression atmosphérique, ce solide est stable. Aucune évolution chimique n'est observée. L'état de gel microcristallin a pour conséquence directe une texture poreuse développée. La surface spécifique est de 295 m² par gramme.

2° De 160 à 480° C, la déshydratation débute et atteint très vite une vitesse uniforme mais plus faible que celle enregistrée vers 480° C pour la boehmite cristallisée. La composition chimique décroît très régulièrement de 1,42H₂O à 0,2H₂O sans qu'une nouvelle phase cristalline apparaisse. La seule phase solide décelable aux rayons X a la structure de la boehmite. Les raies sont toujours diffuses. Durant cette étape, la texture n'a pas subi de modification ; la surface spécifique pratiquement constante oscille autour de la valeur de 300 m²/g.

Néanmoins, l'analyse thermique différentielle dans l'endothermicité de la réaction de vitesse constante, révèle certaines anomalies. Aux environs du point G₃ (courbe 1, fig. XI), l'endothermicité décroît nettement. Cela devrait normalement correspondre à un changement de pente sur la courbe 2. Comme il n'en est rien, il se pourrait qu'entre 350 et 400° C, le solide se réorganise en libérant ainsi un peu d'énergie. Mais, cette réorganisation n'est malheureusement pas décelable aux rayons X.

3° La dernière étape commence vers 480° C avec l'apparition d'une nouvelle phase cristalline, celle de l'alumine gamma (décelée aux échantillons G₅ et G₆) dont les raies sont encore diffuses. La raie 4,6 Å, caractéristique de la phase éta, est absente dans les échantillons G₅ (540° C) et G₆ (660° C) et n'apparaît que vers 900° C (point G₇) dans notre chauffe rapide.

Conformément aux observations de BLANCHIN (92), la texture poreuse se révèle encore très résistante et ne diminue que faiblement. Au terme de cette étape (900° C), la surface spécifique est encore de plus de 200 m².

Contrairement à ce qui se passe pour la boehmite cristallisée, les dernières traces d'eau de constitution sont éliminées vers 600° C ; nous avons pu obtenir dès cette température l'état vraiment anhydre.

En résumé, sous pression atmosphérique et avec un chauffage rapide, le mécanisme de déshydratation de notre gel de boehmite s'interprète ainsi :



Les deux évolutions sont très progressives. La première n'influe pas sur la texture, la seconde en provoque un effondrement partiel.

*
* *

Si nous comparons les dissociations thermiques de la boehmite cristallisée et du gel microcristallin, nous voyons apparaître quelques différences essentielles :

1° La boehmite cristallisée est beaucoup plus stable que le gel. D'autre part, sa déshydratation s'effectue en majeure partie dans un court intervalle de température (entre 480 et 580° C) alors qu'elle a lieu dans un domaine de température beaucoup plus étalé pour le gel (entre 160 et 480° C).

2° Les schémas du mécanisme de dissociation peuvent être représentés ainsi :



La phase d'alumine anhydre intermédiaire (gamma) ne s'observe que pour le gel.

Par contre, au cours d'une chauffe rapide jusqu'à 900° C, nous n'avons pas observé la succession complète des formes anhydres qu'ont obtenue IMELIK, PETITJEAN et PRETTE (83) :

Boehmite c $\rightarrow$ alumine êta $\rightarrow$ $\text{thêta}'$ $\rightarrow$ thêta $\rightarrow$ α
au cours de chauffages incomparablement plus prolongés.

3° Alors que dans la boehmite cristallisée, texture et état d'hydratation évoluent parallèlement, dans le gel la déshydratation (jusqu'à 600° C) n'a pratiquement pas développé la texture poreuse préexistante.

CHAPITRE III

ÉVOLUTIONS DE L'HYDRARGILLITE ET DE LA BAYERITE

HYDRARGILLITE

L'importance et la diversité toujours grandissantes des emplois des aluminés activées, plus ou moins hydratées, sont sans doute à l'origine de nombreux travaux consacrés à l'hydrargillite, forme normale d'obtention de l'alumine pure à partir des bauxites.

HUTTIG et WITTGENSTEIN (72) ont déterminé l'isobare de décomposition de l'hydrargillite sous une pression de vapeur d'eau sensiblement constante de 10 mm de mercure, ce qui leur a permis de calculer la chaleur de déshydratation partielle en boehmite :



WEISER et MILLIGAN (94) ont étudié la déshydratation thermique d'un gel d'alumine préparé selon le procédé décrit par FRICKE et SEVERIN (71) (hydrolyse lente d'un aluminat) et identifié à l'hydrargillite. Ils ont constaté que la structure de la boehmite apparaît au cours de la dissociation du trihydrate et se conserve jusqu'à la composition de $0,34\text{H}_2\text{O}$ par mole d'alumine. Comme l'anomalie caractéristique de la dissociation du monohydrate n'est pas observable sur la courbe de déshydratation de l'hydrargillite, ces chercheurs en avaient conclu que le solide à $0,34$ mole d'eau n'est pas un véritable hydrate mais une alumine contenant de l'eau adsorbée.

En traitant l'hydrargillite en autoclave à diverses températures, LAUBENGAYER et WEISS (95) ont constaté qu'elle se décompose en boehmite à 155°C , et que celle-ci se transforme en une phase anhydre au-dessus de 280°C .

Les courbes thermogravimétriques obtenues par TRAVERS et CLAUSE (96)

au cours de la déshydratation du trihydrate BAYER sous pression réduite de vapeur d'eau, n'ont pas mis en évidence le passage par la phase boehmite.

TAYLOR (97) a obtenu, par contre, un solide répondant à la formule stoechiométrique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en chauffant l'hydrargillite durant sept heures à 225°C , sous la pression atmosphérique.

En calcinant à diverses températures, soit dans l'air sec, soit dans la vapeur d'eau, un trihydrate BAYER, présentant la perte au feu théorique de 34,7 % et renfermant comme impureté 0,38 % de Na_2O , STUMPF, RUSSELL, NEWSAME et TUCKER (81) ont obtenu la succession des phases suivantes :

Hydrargillite $\rightarrow$ boehmite $\rightarrow$ khi $\rightarrow$ gamma $\rightarrow$ kappa $\rightarrow$ thêta $\rightarrow$ alpha

L'hydrate choisi avait, précisent-ils, une très faible surface spécifique, c'est-à-dire qu'il se présentait en particules et en cristaux relativement gros. Ces mêmes auteurs ont obtenu des résultats analogues sur un hydrate en fines particules (hydrate ALCOA C 730 ; 34,6 % d' H_2O ; 0,16 % Na_2O).

RUSSELL et COCHRAN (85) ont mesuré par adsorption du butane normal les surfaces spécifiques des produits de déshydratation partielle de l'hydrargillite, obtenus par chauffage à une température donnée pendant une heure. Bien que le trihydrate commence à perdre de l'eau dès 150°C , la surface ne devient mesurable qu'à partir de 220°C ; puis elle croît régulièrement, passe par un maximum à 400°C , décroît ensuite pour devenir presque nulle au-dessus de 1.200°C .

Au cours de travaux concernant les divers aspects statiques de la déshydratation thermique de l'hydrargillite, BLANCHIN, IMELIK et PRETTRE (98) ont montré que ce solide se décompose en deux étapes distinctes quand le traitement thermique nécessaire est convenablement choisi. Durant la première étape, ce trihydrate perd sensiblement les 5/6 de son eau de constitution dans un faible intervalle de température.

THIBON, CHARRIER et TERTIAN (82) ont obtenu, à partir des trihydrates BAYER, des mécanismes de déshydratation qui dépendent du mode de chauffage et de la granulométrie. Si le produit de départ est soumis à des calcinations isothermes de quarante-cinq minutes à des températures comprises entre 600 et 1.400°C , ils ont obtenu la filiation suivante :

Hydrargillite $\rightarrow$ boehmite $\rightarrow$ kappa' $\rightarrow$ kappa $\rightarrow$ alpha

En calcinant comme précédemment les hydrargillites de très grande surface spécifique (dimension des monocristaux élémentaires de l'ordre de 0,01 à 0,1 micron), ces auteurs ont abouti au mécanisme suivant :

Hydrargillite $\rightarrow$ kappa' $\rightarrow$ kappa $\rightarrow$ alpha

En procédant à des calcinations successives de deux heures à 300, 450, 600, 700, 850, 900 et 1.000°C , sur une hydrargillite de grande surface spécifique, ils ont trouvé une succession d'états différents :

Hydrargillite $\rightarrow$ khi $\rightarrow$ êta $\rightarrow$ thêta

CALVET, BOIVINET, THIBON et MAILLARD (99) ont mis en évidence, par

une méthode microcalorimétrique, l'influence de la nature et de l'état de cristallisation des hydrates d'alumine sur leur aptitude à amorcer l'hydrolyse des solutions alumino-sodiques. Dans tous les cas, il précipite un mélange de bayerite et d'hydrargillite et non de la boehmite.

DAY et HILL (100), au cours d'études de déshydratation et de réhydratation des aluminés, ont conclu à la déshydratation directe de l'hydrargillite en alumine anhydre khi. Ils attribuent la boehmite formée durant la dissociation thermique à une réhydratation de l'alumine khi.

En soumettant à la diffraction X les produits de déshydratation d'une hydrargillite cristallisée, obtenus au cours de chauffages isothermes très prolongés, BLANCHIN, IMELIK et PRETTRE (101) ont défini une nouvelle filiation des aluminés :

Hydrargillite $\rightarrow$ boehmite $\rightarrow$ éta et kappa' $\rightarrow$ thêta $\rightarrow$ alpha

Ces derniers auteurs et PETITJEAN (102) ont par ailleurs précisé dans quelles conditions les hydrates d'alumine cristallisés fournissent, par déshydratation partielle ou pratiquement complète, des adsorbants ou catalyseurs. La texture poreuse de ces solides actifs, les nature et phases constituant chacun d'eux ont été précisées.

EYRAUD, GOTON et PRETTRE (103) ont montré, au cours d'une étude cinétique de la dissociation thermique de l'hydrargillite, que la réaction responsable du départ de plus des deux tiers de l'eau de constitution est d'ordre nul.

BROWN, CLARK et ELLIOTT (*l. c.*) ont proposé aussi une filiation complète des aluminés conformément au mécanisme :

Hydrargillite $\rightarrow$ khi $\rightarrow$ kappa $\rightarrow$ alpha $\rightarrow$ diaspore

$\downarrow$ $\uparrow$
 boehmite $\rightarrow$ gamma $\rightarrow$ delta $\rightarrow$ thêta $\rightarrow$ éta $\leftarrow$ boehmite $\leftarrow$ bayerite
 (bien cristallisée) (mal cristallisée)

Utilisant l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie (les deux techniques sont mises en œuvre avec des protocoles de chauffage différents), DE BOER, FORTUIN et STEGGERDA (104) ont également conclu à l'existence de deux mécanismes parallèles de dissociation.

PAPEE, CHARRIER, TERTIAN et HOUSSEMAINE (105) ont étudié la réhydratation en bayerite de certains produits de dissociation de l'hydrargillite, en se fondant sur l'analyse quantitative par diffraction X des mélanges d'hydroxydes d'aluminium. D'après ces auteurs, quelles que soient les conditions de leur préparation, les aluminés activées obtenues à partir de l'hydrargillite renferment au moins deux constituants, de la boehmite et une « alumine de transition ».

Il ressort de ce bref aperçu des travaux antérieurs que les conclusions sont souvent peu concordantes. Mais il en ressort également que les traitements thermiques réalisés, soit par divers groupes d'expérimentateurs, soit même par un seul groupe d'expérimentateurs selon la technique mise en œuvre (chauffage progressif rapide dans l'analyse thermique, chauffage

isotherme en sus pour l'obtention de produits plus ou moins déshydratés) ne conduisent pas toujours à un solide qui, pour la même composition élémentaire, présente les mêmes phases et la même texture.

* * *

ÉVOLUTION THERMIQUE ET CHIMIQUE

Afin de suivre l'évolution de l'hydrargillite, nous avons appliqué les mêmes méthodes d'étude que pour la boehmite. Les variations de composition chimique et les évolutions thermiques sont enregistrées en même temps au cours d'un même chauffage à vitesse linéaire de 80°/mn.

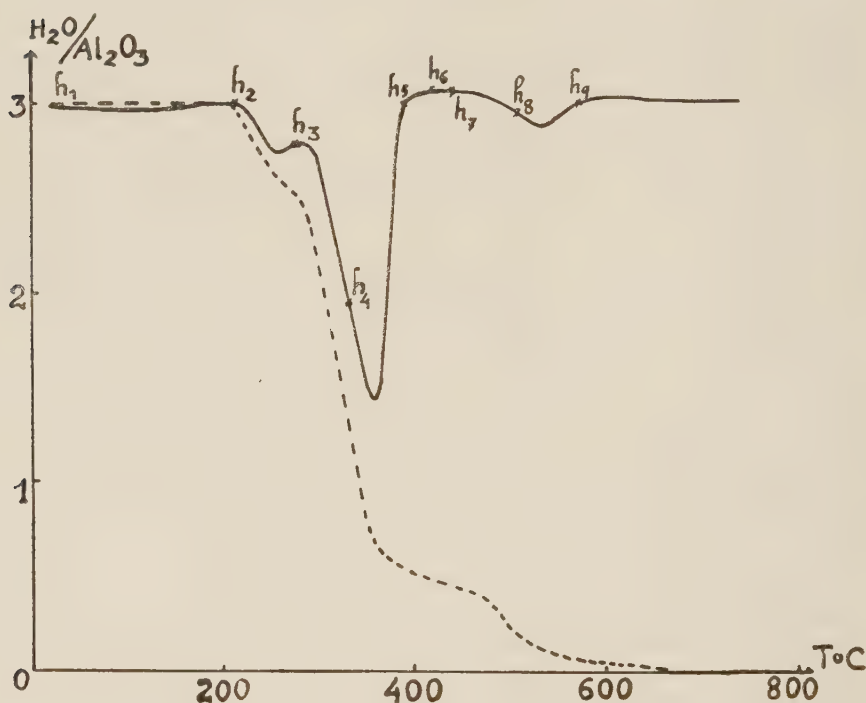


Fig. XII.

Dissociation thermique de l'hydrargillite.

Sur les deux figures XII et XIII, les courbes en trait plein reproduisent l'enregistrement obtenu par analyse thermique différentielle. La courbe en traits interrompus de la figure XII représente la variation de composition chimique en fonction de la température ; la courbe 2, figure XIII, donne en ordonnée le rapport dp/dt qui exprime le nombre de milligrammes d'eau

perdus par minute et rapporté à un gramme de produit initial ; conventionnellement, ce rapport est dénommé vitesse spécifique.

Ces résultats expérimentaux montrent que la dissociation thermique de l'hydrargillite peut se diviser en plusieurs étapes dans l'échelle des températures :

Jusqu'à 200° C, à la pression ordinaire, l'hydrargillite ne subit aucune variation de poids décelable durant les quelque trente minutes nécessaires pour atteindre cette température. Il va sans dire qu'un chauffage aussi bref ne peut démontrer la stabilité jusqu'à 200° C de l'hydrargillite. Du reste, BLANCHIN (92), au terme d'un chauffage à 200° C pendant vingt heures, avait obtenu une composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Entre 200 et 250° C, la déshydratation commence à se produire mais à une vitesse assez faible. La vitesse spécifique augmente régulièrement avec la température (courbe 2, fig. XIII). Simultanément, l'analyse thermique révèle une absorption de calories par le milieu réactionnel. Au terme de cette étape, le solide répond sensiblement à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,65\text{H}_2\text{O}$.

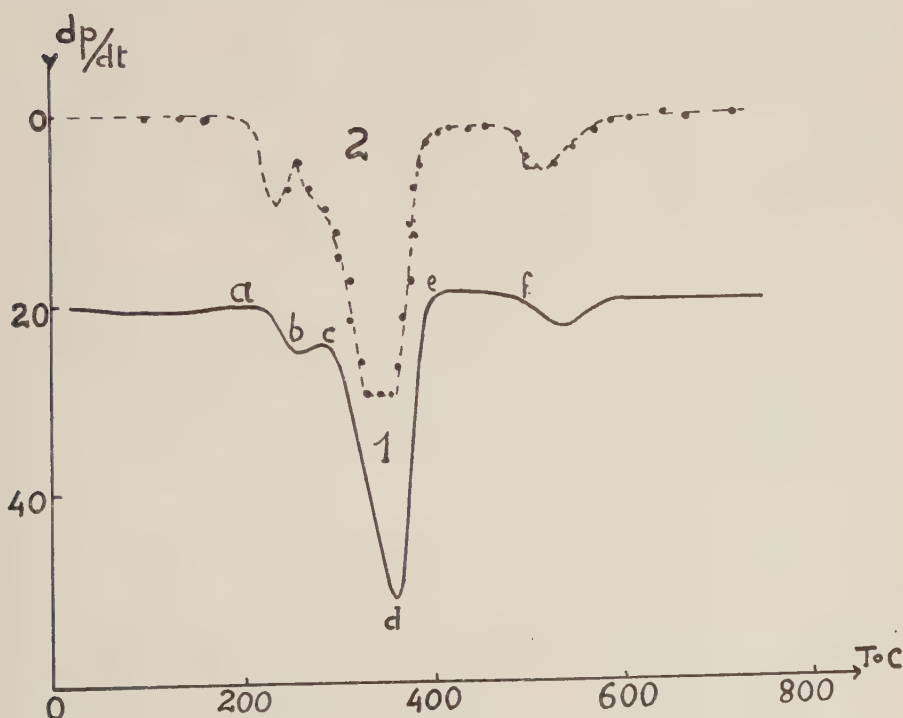


Fig. XIII.

Analyse thermique différentielle
comparée à la vitesse spécifique de décomposition.

Entre 250 et 290° C, on observe un net ralentissement de la réaction que traduisent simultanément la courbe d'analyse thermique différentielle et celle de thermogravimétrie. Ce phénomène a d'ailleurs été constaté aussi par BLANCHIN (*l. c.*). Durant cette étape (portion *bc*, courbe 1, fig. XIII), la composition chimique varie peu ; elle passe sensiblement de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,65\text{H}_2\text{O}$ à $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,45\text{H}_2\text{O}$.

Au cours de l'étape suivante, entre 290 et 360° C) portion *cd*, courbe 1, fig. XIII), nous observons la plus grande vitesse de dissociation de l'hydrargillite, accompagnée d'une forte absorption de calories. La composition chimique varie de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,45\text{H}_2\text{O}$ à $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,65\text{H}_2\text{O}$ en moins de dix minutes de chauffage. La vitesse spécifique de la déshydratation (courbe 2, fig. XIII) croît régulièrement pour atteindre entre 320 et 360° C un palier qui correspond à une valeur de $30\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$. Cette vitesse est supérieure à la plus importante que nous ayons observée, vers 540-580° C, dans la dissociation de la boehmite cristallisée (chap. II).

Entre 360 et 490° C (portion *df*, courbe 1, fig. XIII), le solide continue à perdre son eau de constitution ainsi que l'indique la courbe de perte de poids (fig. XII). La vitesse de réaction diminue d'abord très vite, puis demeure constante à partir de 400° C (fig. XIII). Malgré cette dissociation, la courbe d'analyse thermique différentielle rejoint l'axe des abscisses à la même température et révèle ensuite un phénomène exothermique. Il semble donc qu'au processus endothermique, responsable de la lente déshydratation, s'ajoute un autre processus libérant plus d'énergie, qui ne peut être qu'une réorganisation cristalline. La teneur en eau décroît de 0,65 à 0,30 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en seize minutes de chauffage environ.

La dernière étape de la déshydratation qui commence à 490° C se traduit simultanément par une élévation de la vitesse de réaction et par un phénomène endothermique. La composition chimique varie assez rapidement jusque vers 600° C où le solide a pour composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,04\text{H}_2\text{O}$. Au delà, les dernières traces d'eau sont éliminées beaucoup plus difficilement comme dans le cas de la boehmite cristallisée.

*
* *

ÉVOLUTION TEXTURALE

Nous avons suivi cette évolution en soumettant les échantillons d'hydrargillite à un traitement identique à celui fournissant les courbes d'analyse thermique et de thermogravimétrie mais interrompus à l'instant désiré. Cet instant est défini sur la figure XIV par une lettre majuscule H_n caractérisant le prélèvement. La surface spécifique des échantillons ainsi prélevés est mesurée par adsorption d'azote à — 195° C suivant la méthode B. E. T. Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau suivant :

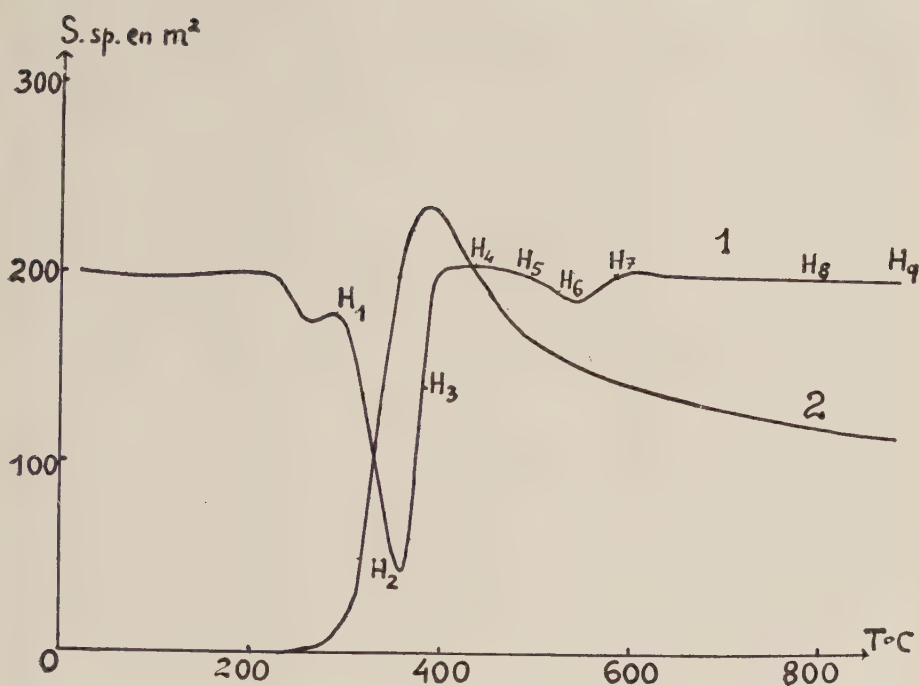


Fig. XIV.

Variation de la surface spécifique de l'hydrargillite
en fonction de la température.

TABEAU IV.

Échantillons	Température (° C)	Composition chimique (H ₂ O/Al ₂ O ₃)	Surface (m ² /g)
H ₁	288	2,4	2
H ₂	350	0,80	205
H ₃	380	0,55	235
H ₄	430	0,46	200
H ₅	480	0,35	170
H ₆	520	0,16	157
H ₇	580	0,05	148
H ₈	788	ε	125
H ₉	880	0	118

Ces résultats nous permettent de construire la courbe 2 de la figure XIV, représentant la variation de la surface spécifique en fonction de la température.

L'examen de cette dernière courbe et du tableau IV montre qu'il y a une grande analogie entre l'évolution de texture du solide obtenu par nous au cours de chauffages très brutaux, et l'évolution observée par RUSSELL et COCHRAN (85), par BLANCHIN (92) comme par PRETTRE et collaborateurs (91) du fait de traitements thermiques effectués dans des conditions tout à fait différentes. Ces derniers auteurs, en particulier, ont étudié la déshydratation de l'hydrargillite en lui faisant subir de longs chauffages isothermes successifs à des températures croissantes. Dans tous les cas, l'évolution texturale a la même allure. Toutefois, les surfaces spécifiques de nos solides sont nettement inférieures à celles mesurées par BLANCHIN. Par contre, le maximum de surface est toujours obtenu pour un solide correspondant sensiblement à la composition hémihydratée. Mais sa valeur est de plus de 300 m² dans le cas d'un chauffage extrêmement lent, alors qu'elle est de 235 m² dans nos conditions expérimentales. La déshydratation développe parallèlement une texture poreuse, conforme aux observations des auteurs précédemment cités.

La comparaison de la courbe d'analyse thermique différentielle (courbe 1, fig. XIV) et de celle des surfaces spécifiques fournit un certain nombre d'indications précieuses. Seul le premier groupe de processus endothermiques (200 à 390° C) provoque le développement de la texture poreuse qui s'effondre progressivement dès que l'on dépasse 400° C. D'autre part, le pic endothermique, situé entre 480 et 580° C, ne correspond à aucune anomalie dans la décroissance régulière de la surface.

* *

ÉVOLUTION STRUCTURALE

Les examens aux rayons X effectués par B. IMELIK ont révélé la nature des phases solides présentes dans chacun des échantillons prélevés au cours de la déshydratation de l'hydrargillite telle qu'elle est réalisée dans les opérations d'analyse thermique. Le tableau V résume les conclusions de ce chercheur :

TABLEAU V.

Échan- tillons	T° C	% d'H ₂ O	Formules	Structure
<i>h</i> ₁	25	34,8	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	Hydrargillite
<i>h</i> ₂	215	34,5	— .2,95H ₂ O	Hydrargillite + boehmite
<i>h</i> ₃	280	31	— .2,50 —	Hydrargillite + boehmite
<i>h</i> ₄	330	19,3	— .1,35 —	Hydrargillite + boehmite
<i>h</i> ₅	390	8,5	— .0,53 —	Boehmite + alumine anhydre (1 raie faible)
<i>h</i> ₆	420	7,3	— .0,47 —	Boehmite + alumine anhydre
<i>h</i> ₇	440	7	— .0,44 —	Boehmite + alumine anhydre
<i>h</i> ₈	510	3,1	— .0,20 —	Boehmite + aluminés éta et kappa'
<i>h</i> ₉	570	1,2	— .0,06 —	Aluminés éta et kappa'

Les prélèvements effectués correspondent aux lettres h_n marquées sur la courbe d'analyse thermique différentielle (fig. XII).

Dans le produit de départ, seul le diagramme de l'hydrargillite est décelable.

Dès que la température dépasse 200°C , la décomposition commençante se traduit par l'apparition sur les diagrammes, aux côtés du composé initial, d'une phase nouvelle, la boehmite. Sur les solides des échantillons h_2 , h_3 , h_4 , les raies de la boehmite sont de plus en plus nettes au fur et à mesure que la température augmente jusqu'environ 360°C .

La phase trihydrate cesse d'être décelable dès 390°C (échantillon h_5) en même temps que nous observons sur le cliché une raie faible d'une alumine anhydre, en plus du diagramme de la boehmite. A ce moment, la composition chimique du solide est de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,53\text{H}_2\text{O}$.

Entre 390 et 500°C , les diagrammes X révèlent seulement la boehmite et des aluminés anhydres. Ces aluminés ne peuvent être identifiées que dans les échantillons chauffés jusqu'à 500°C au moins. Ce sont les aluminés κ' et ϵ . Il est probable que le processus exothermique que nous avons décelé vers 400°C , grâce à la conjugaison de l'analyse thermique différentielle et de la thermogravimétrie, joue un certain rôle non secondaire dans cette organisation progressive des phases anhydres.

Comme il fallait s'y attendre, la phase boehmite disparaît progressivement quand le traitement thermique est poursuivi au delà de 480°C .

* *

MESURE DE LA CHALEUR DE DÉSHYDRATATION

Nous avons employé un mélange de $0,60\text{ g}$ de graphite et $1,35\text{ g}$ d'hydrargillite. La résistance électrique du creuset contenant la poudre d'analyse est de 14 ohms à la température ambiante. La courbe obtenue est reproduite sur la figure XV. L'intégration de la surface totale de cette courbe (compte tenu de toutes les encoches endothermiques et exothermique), faite au moyen du planimètre d'AMSLER, donne $27,8\text{ cm}^2$. Comme sur notre graphique, une surface de $25,0\text{ cm}^2$ correspond à 2.400 joules (en ordonnée, 5 cm. représentent 2 watts , en abscisse 5 cm correspondent à 20 mn ou 1.200 sec.), nous avons à la température moyenne expérimentale d'environ 327°C ou 600°K , une chaleur de déshydratation de :

$$\frac{2.400 \times 27,8 \times 156}{4,186 \times 25,0 \times 1,35 \times 1.000} = 73,7 \text{ Kcal. par mole } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

Pour ramener aux conditions standards, nous utilisons la formule de KIRSCHOFF :

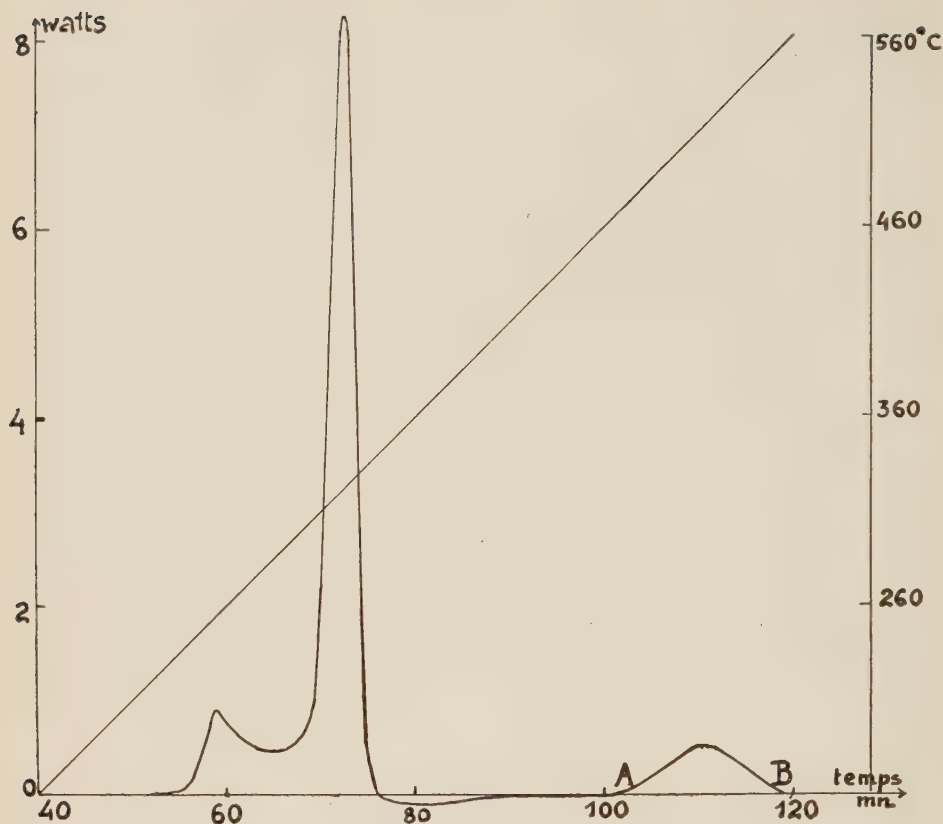


Fig. XV (échelle $\frac{1}{2}$).

Analyse enthalpique différentielle de l'hydrargillite.

$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{600}^o - \sum_{n=1}^{n-1} (H_{600}^o - H_{298}^o) \quad (2)$$

Les variations d'enthalpie des substances en jeu :

Pour $H_2O_{(g)}$ (106)

$$H_{298}^o - H_0^o = + 2,368 \text{ Kcal.}$$

$$H_{600}^o - H_0^o = + 4,882 \text{ —}$$

$$\text{Par suite : } H_{600}^o - H_{298}^o = + 4,882 - 2,368 = + 2,514 \text{ Kcal.}$$

Et pour $3H_2O_{(g)}$, nous avons :

$$H_{600}^o - H_{298}^o = + 2,514 \times 3 = + 7,542 \text{ Kcal.}$$

Pour l'alumine anhydre, nous ne disposons que des données enthalpiques sur le corindon (107) :

$$H_{298}^o - H_0^o = + 2,394 \text{ Kcal.}$$

$$H_{600}^o - H_0^o = + 9,586 \text{ —}$$

$$\text{Par suite : } H_{600}^o - H_{298}^o = + 9,586 - 2,394 = + 7,192 \text{ Kcal.}$$

Pour $Al_2O_3 \cdot 3H_2O_{(c)}$, en nous basant sur la variation de la chaleur spéci-

fique en fonction de la température, donnée par ROTH et collaborateurs (108), nous pouvons calculer la capacité calorifique molaire moyenne dans le domaine de température qui nous intéresse. Nous avons ainsi les données suivantes :

$$c = 0,2694 + 6,43 \times 10^{-4}t/g$$

$$\text{A } 298^{\circ} \text{ K, } C = 44,52 \text{ cal./mole}$$

$$\text{A } 600^{\circ} \text{ K, } C = 74,81 \text{ cal./mole}$$

Nous avons donc pour l'hydrargillite :

$$H_{600}^{\circ} - H_{298}^{\circ} = + 18,017 \text{ Kcal.}$$

Finalement, dans la relation (2) précédente, nous avons :

$$\sum_{n-n} (H_{600}^{\circ} - H_{298}^{\circ}) = + 18,017 - 7,542 - 7,192 = 3,3 \text{ Kcal.}$$

$$\text{Par suite : } \Delta H_{298}^{\circ} = 73,7 - 3,3 = + 70,4 \text{ Kcal.}$$

En résumé, la déshydratation de l'hydrargillite est telle que :



D'autre part, en vue d'obtenir le pourcentage de boehmite formée au cours de la déshydratation de l'hydrargillite, nous avons mesuré, avec le planimètre d'AMSLER, l'aire s de la courbe (fig. XIV) délimitée sur l'axe des abscisses par les points A et B. Cette mesure donne : $s = 2,7 \text{ cm}^2$

D'autre part, nous venons de voir que l'aire totale S de la courbe est $27,8 \text{ cm}^2$. Ce qui entraîne un rapport d'énergie de $\frac{s}{S} = \frac{2,7}{27,8} = \frac{9,7}{100}$

Si nous considérons les chaleurs de déshydratation de l'hydrargillite et de la boehmite non par mole, comme nous les avons obtenues, mais par gramme de produit initial, nous avons :

$$\text{Pour l'hydrargillite : } \frac{70.400}{156} = 451 \text{ cal./g.}$$

$$\text{Pour la boehmite : } \frac{32.800}{120} = 273 \text{ cal./g.}$$

En tenant compte de ces données, nous avons une quantité de boehmite formée au cours de la déshydratation de l'hydrargillite de :

$$\frac{9,7 \times 451}{100 \times 273} = 16 \text{ \%}.$$

Enfin, à partir de la chaleur de déshydratation qui vient d'être déterminée, nous pouvons calculer la chaleur de formation de l'hydrargillite.

En effet, les « Tables » donnent pour l'eau et l'alumine anhydre les valeurs suivantes, à 298° K :

$$\text{H}_2\text{O}_{(g)} \quad \Delta H_F^{\circ} = - 57,7979 \text{ Kcal. (109)}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3_{(c)} \quad \Delta H_F^{\circ} = - 384,84 \text{ Kcal. (109)}$$

La chaleur de formation de l'hydrargillite sera :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(c)} \quad \Delta H^\circ_F = 3 \times (-57,7979) - 384,84 - 70,4 = -628,634 \text{ Kcal.}$$

Notre valeur est à rapprocher de celle des « Tables » des auteurs américains, et reproduite par A.-S. RUSSELL (*l. c.*) :

$\Delta H^\circ_F = -613,7 \text{ Kcal.}$ Ce qui présume une erreur expérimentale d'environ 2,5 %.

Par contre, les valeurs concernant les chaleurs de formation de l'hydrargillite données par S.-N. KUZNETZOV (110) et K. FUNAKI et K. UCHIMURA (111) sont nettement inférieures à la nôtre.

* * *

En confrontant les diverses évolutions données par l'utilisation simultanée des techniques expérimentales précitées, nous obtenons des résultats concordants et se complétant mutuellement :

1° Dans les conditions de traitement thermique imposées par la méthode d'analyse thermique différentielle, l'hydrargillite commence à se décomposer à partir de 200° C.

Entre 200 et 250° C, elle donne naissance à un solide dans lequel seule la phase boehmite est identifiable aux côtés de l'hydrargillite. Dans ce domaine de température, la surface spécifique de l'échantillon augmente lentement.

A partir de 250° C, la réaction subit un ralentissement brusque, pendant un intervalle de température relativement court (une quarantaine de degrés).

2° Entre 280 et 390° C, la dissociation du trihydrate engendre sûrement une phase autre que la boehmite puisque les rayons X ont permis de déceler dans l'échantillon h_5 du tableau V prélevé à 390° C, à côté de la phase boehmite, une phase anhydre qui ne s'identifie ni à l'alumine khi ni à l'alumine gamma, de la classification de STUMPF (tableau I, chap. I).

Durant cette étape, la teneur en eau diminue de $2,5\text{H}_2\text{O}$ à $0,55\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La surface spécifique croît rapidement et devient maximum au terme de cette étape.

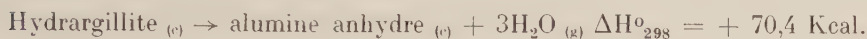
3° Entre 390 et 480° C, les phases anhydres et la boehmite sont constamment présentes. La déshydratation progresse mais très lentement, en même temps que se produit une réorganisation cristalline faiblement exothermique et un début d'effondrement de la texture poreuse.

4° A partir de 480° C, la boehmite encore présente se déshydrate à une vitesse importante.

Les formes d'alumines anhydres identifiées au début comme au terme de cette dernière étape sont l'alumine ϵ -et κ . Nous avons vu dans le chapitre précédent que la dissociation thermique de la boehmite cristallisée conduit, dans les mêmes conditions, à la formation de l'alumine ϵ .

Il semble logique d'admettre que la forme kappa' identifiable ici résulte d'évolutions n'impliquant nécessairement pas la transformation préalable de l'hydrargillite en boehmite ou du moins en boehmite aussi bien cristallisée que celle étudiée au chapitre précédent.

Enfin, la variation d'enthalpie totale mesurée dans la dissociation thermique de l'hydrargillite est :



* * *

BAYERITE

Étudiant une série de gels d'alumine, BOEHM (*l. c.*) et WILLSTATTER, KRAUT et EBACHER (112) ont remarqué qu'une transformation progressive s'effectuait dans les précipités par vieillissement. FRICKE (113) a indiqué que l'hydrate, cristallisé rapidement, précipité à partir de solutions d'aluminates alcalins par hydrolyse ou par action du gaz carbonique, n'a pas la structure de l'hydrargillite. Il s'agit d'une nouvelle variété cristalline du trihydrate que FRICKE suggéra de dénommer « bayerite ». JDANOV et RAZMANOVA (114), étudiant une série de gels d'alumine, observèrent que le vieillissement dans les eaux-mères conduisait rapidement à la formation de bayerite.

Mais les deux modes de préparation habituels sont l'action d'un courant de gaz carbonique sur un aluminat alcalin ; méthode déjà utilisée par FRICKE et WULLHORST (115), et la décomposition de l'amalgame d'aluminium par l'eau, procédé décrit en détail par SCHMAH (116).

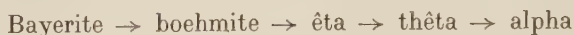
FRICKE (*l. c.*) a montré que la bayerite est totalement soluble dans les acides minéraux et plus soluble que l'hydrargillite dans les alcalis. HERMANN et STIPETIC (117) ont fixé à — 1,38 Kcal. la chaleur de transformation de la bayerite en hydrargillite tandis que FRICKE et WULLHORST (*l. c.*) ont trouvé — 1,2 Kcal. par voie directe en déterminant les chaleurs de dissolution dans l'acide fluorhydrique.

L'impossibilité de préparer un monocristal de bayerite a rendu difficile l'étude cristallographique de ce composé. Si MONTERO (118) l'a rangé dans le système hexagonal, UNMACK (119) adopte la structure monoclinique.

HUTTIG et collaborateurs (*l. c.*) avaient déterminé la température de décomposition totale de la bayerite entre 192 et 205° C, sous 10 mm de mercure. FRICKE et SEVERIN (71) avaient noté un début de décomposition à la pression atmosphérique dès 120° C. WEISER et MILLIGAN (*l. c.*) ont montré que la déshydratation isobare de la bayerite était identique à celle de l'hydrargillite. De même, FUNAKI (120) établit un parallèle entre la dissociation de ces deux trihydrates.

En calcinant soit dans l'air sec, soit dans la vapeur d'eau, soit dans l'air ambiant, une bayerite préparée par action de gaz carbonique sur l'aluminat

de soude, STUMPF, RUSSELL, NEWSAME et TUCKER (*l. c.*) ont obtenu la succession d'états :



Le même mécanisme d'évolution structurale a été observé par THIBON, CHARRIER et TERTIAN (*l. c.*).

IMELIK, PETITJEAN et PRETTRE (121) ont noté un début de dissociation dès 120° C sous vide. Au terme de chauffages isothermes progressifs qu'ils ont employés, le solide est pratiquement anhydre dès 400° C. Ils ont montré, par ailleurs, que la surface spécifique maxima est atteinte pour les solides de composition voisine de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ et demeure constante dans un intervalle de 120° C où la dissociation est très lente.

En conclusion d'une étude complète sur la bayerite, PETITJEAN (*l. c.*) admet le mécanisme réactionnel :

bayerite $\rightarrow$ boehmite $\rightarrow$ alumine anhydre, avec quelques réserves : dans une partie de la dissociation, la succession des phases n'est pas nette car il a décelé la présence des trois phases.

* * *

ÉVOLUTIONS THERMIQUE ET CHIMIQUE

Comme la dissociation thermique de la bayerite présente beaucoup d'analogies avec celle de l'hydrargillite déjà étudiée, nous nous bornons à résumer succinctement nos résultats expérimentaux et à relever les différences essentielles entre les évolutions de ces deux formes de trihydrate.

Les techniques employées ici sont exactement les mêmes que pour l'hydrargillite et la boehmite cristallisée.

La courbe en traits interrompus de la figure XVI représente l'évolution pondérale en fonction de la température ; celle en trait plein de la même figure reproduit l'enregistrement obtenu par analyse thermique différentielle.

Dans un premier intervalle de température (20 à 120° C), la bayerite perd son eau excédentaire, pour atteindre la composition stoechiométrique du trihydrate.

Cette étape dépassée, l'évolution thermique et chimique observée ici suit presque exactement celle de l'hydrargillite, avec un ralentissement de la réaction vers 250-290° C.

Notons cependant que la quantité de boehmite formée au cours d'une

partie de la déshydratation paraît être moins importante ici, et par suite l'encoche endothermique correspondant à sa plus grande vitesse de dissociation qui s'observe vers 500-580° C, est moins accusée.

*
* *

ÉVOLUTION DE TEXTURE

Les prélèvements effectués dans le but de suivre cette évolution correspondent aux lettres majuscules (T_1 à T_{11}) marquées sur la courbe d'analyse thermique de la figure XVI. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau suivant :

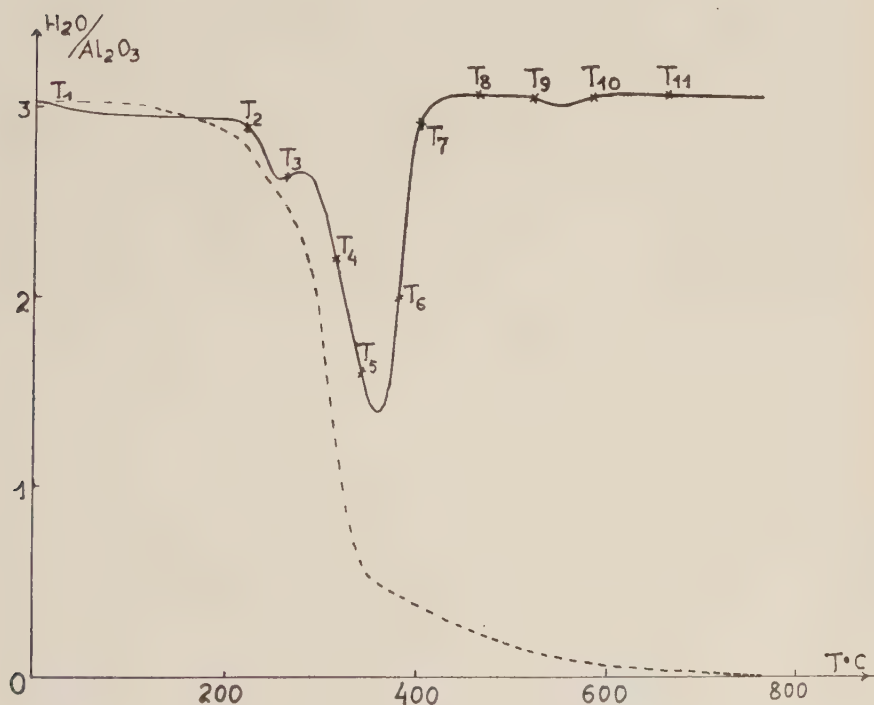


Fig. XVI.

Dissociation thermique de la bayerite.

TABLEAU VI.

Échan- tillons	T° C	% d'H ₂ O	Formules	Sur- faces (m ² /g)	Structure
T ₁	ord.	35,7	Al ₂ O ₃ .3,15H ₂ O		Bayerite
T ₂	220	33	— .2,8 —	15	Bayerite
T ₃	260	30,6	— .2,5 —	45	Bayerite + boehmite
T ₄	315	19	— .1,3 —	225	Bayerite + boehmite + anhydre
T ₅	340	11	— .0,7 —	230	Bayerite + boehmite + anhydre
T ₆	380	7,5	— .0,48 —	290	Boehmite + alumine éta
T ₇	400	6,5	— .0,42 —	300	Boehmite + alumine éta (plus importante)
T ₈	460	5	— .0,30 —	280	Boehmite + alumine éta (plus importante)
T ₉	520	3,2	— .0,18 —	250	Boehmite (traces) + alumine éta
T ₁₀	580	2,5	— .0,10 —	225	Alumine éta
T ₁₁	660	2	— .0,01 —	210	Alumine éta

Nous remarquons d'une part qu'il y a un parallélisme frappant entre les évolutions chimique et texturale, d'autre part que la variation de la surface spécifique en fonction de la température présente la même allure générale que celle correspondant à l'hydrargillite. Néanmoins, le maximum de surface (300 m²) qui s'obtient ici vers 400° C et pour une composition chimique de Al₂O₃.0,42H₂O est nettement plus élevé que celui qui a été observé pour l'hydrargillite.

*
* *

ÉVOLUTION STRUCTURALE

Les résultats de cette étude sont portés dans le tableau VI. Ils montrent que, dans les mêmes conditions de chauffage rapide, la phase anhydre apparaît bien plus tôt dans la bayerite que dans l'hydrargillite. La diffraction aux rayons X identifie dans l'échantillon T₄ prélevé à 315° C la présence de trois phases : bayerite, boehmite et alumine anhydre.

La phase trihydrate cesse d'être décelable à 380° C (échantillon T₆).

De 380 à 520 C, le solide conserve aux rayons X sa structure biphasée : alumine éta et boehmite. Celle-ci ne se transforme en alumine éta qu'entre 520 et 600° C.

*
* *

Dans le but d'apporter quelques précisions supplémentaires sur le comportement du solide durant le début de décomposition, principalement dans l'intervalle de température 200 à 300° C, nous avons examiné une bayerite fine, et des échantillons préparés à partir d'une bayerite en gros cristaux et ramenée par des chauffages isothermes successifs à des compositions de 2,7, 2,5 et 1,45 H₂O par mole d'alumine ; le premier a été obtenu au terme d'un chauffage de 40 heures à 160° C du trihydrate stoechiométrique, les deux derniers sont obtenus respectivement après chauffages isothermes de 17 heures et de 172 heures à 190° C.

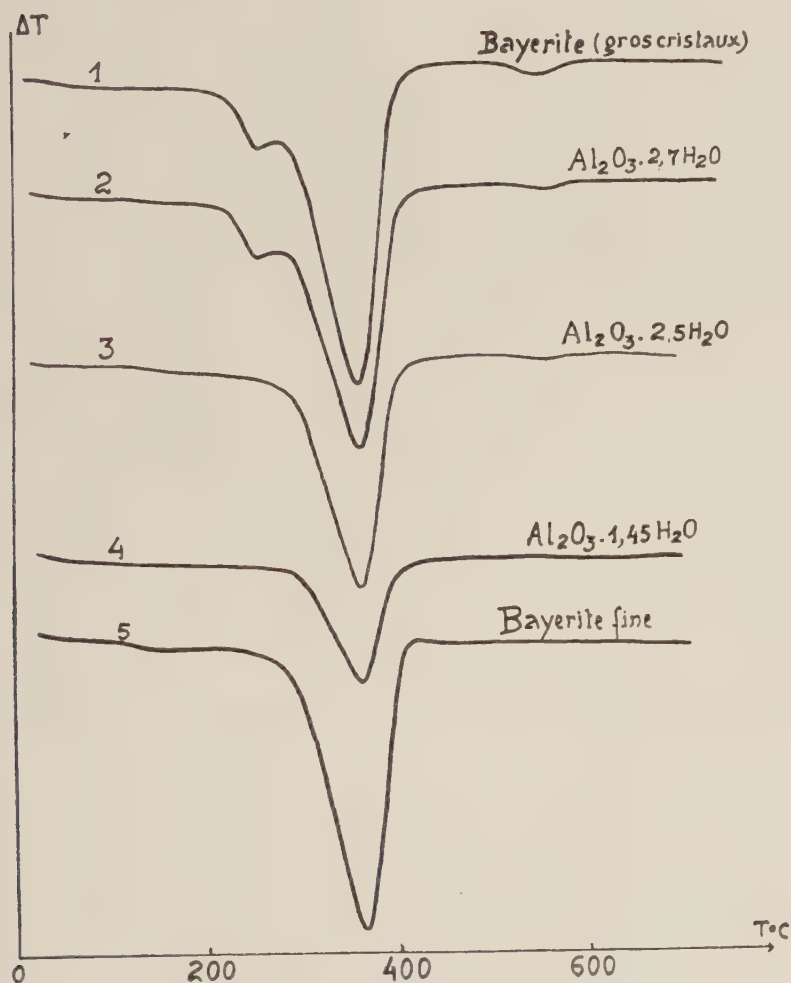


Fig. XVII.

Sur la figure XVII, la courbe 1 est la reproduction de celle de la figure XVI les courbes 2, 3, 4 sont obtenues avec des solides à composition respective de : 2,7, 2,5 et 1,45 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Sur les courbes 1 et 2, on observe, comme dans le cas de l'hydrargillite, une première encoche endothermique correspondant à la formation de boehmite, encoche qui disparaît pour des produits plus déshydratés (courbes 3 et 4), où la boehmite, si elle se forme, est entièrement engendrée lors du chauffage antérieur. Les évolutions ultérieures sont identiques à celles déjà décrites pour l'hydrargillite, mais nous observons cependant, pour la courbe 4 relative à un solide de composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,45\text{H}_2\text{O}$, la disparition presque totale de la dernière encoche endothermique correspondant à la déshydratation de la boehmite. Or, comme le montre le tableau VI, cette phase est encore présente à ce stade de déshydratation. Mais il faut remarquer que les études structurales ont été faites sur les produits obtenus au cours d'un chauffage rapide alors que l'analyse thermique a été effectuée ici sur des solides préparés par un chauffage isotherme relativement lent. Il est donc permis de supposer que la boehmite formée au cours d'un chauffage prolongé à température plus modérée que dans nos opérations se déshydrate de manière très différente. Dans ces conditions, cette phase ne serait présente qu'en quantité faible ou nulle aux températures où sa déshydratation s'effectue normalement quand elle est engendrée lors du premier crochet endothermique.

La courbe 5 (fig. XVII) est relative à une bayerite fine. On y décèle aucune des deux encoches endothermiques correspondant à la boehmite. L'interprétation de ce phénomène est délicate car, étant donné la finesse des cristallites, les phases cristallines qui pourraient être présentes ne peuvent être décelables aux rayons X. L'absence des phénomènes endothermiques ne permettra pas à elle seule d'apporter des conclusions certaines.

*
* *

MESURE DE LA CHALEUR DE DÉSHYDRATATION DE LA BAYERITE

En opérant de la même manière que pour l'hydrargillite, nous obtenons la courbe représentée sur la figure XVIII à l'échelle $\frac{1}{2}$.

Nous avons employé ici un poids de bayerite de 1,10 g. L'aire totale mesurée (limitée par I et J sur l'axe des abscisses) est 22,2 cm^2 .

Donc, à la température moyenne de 327° C ou 600° K, nous avons une chaleur de déshydratation expérimentale de :

$$\frac{2.400 \times 22,22 \times 156}{4,186 \times 25 \times 1,10 \times 1.000} = 72,2 \text{ Kcal.}$$

ce qui donne dans les conditions standards :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{600}^{\circ} - \sum_{n=1}^{n-1} (H_{600}^{\circ} - H_{298}^{\circ})$$

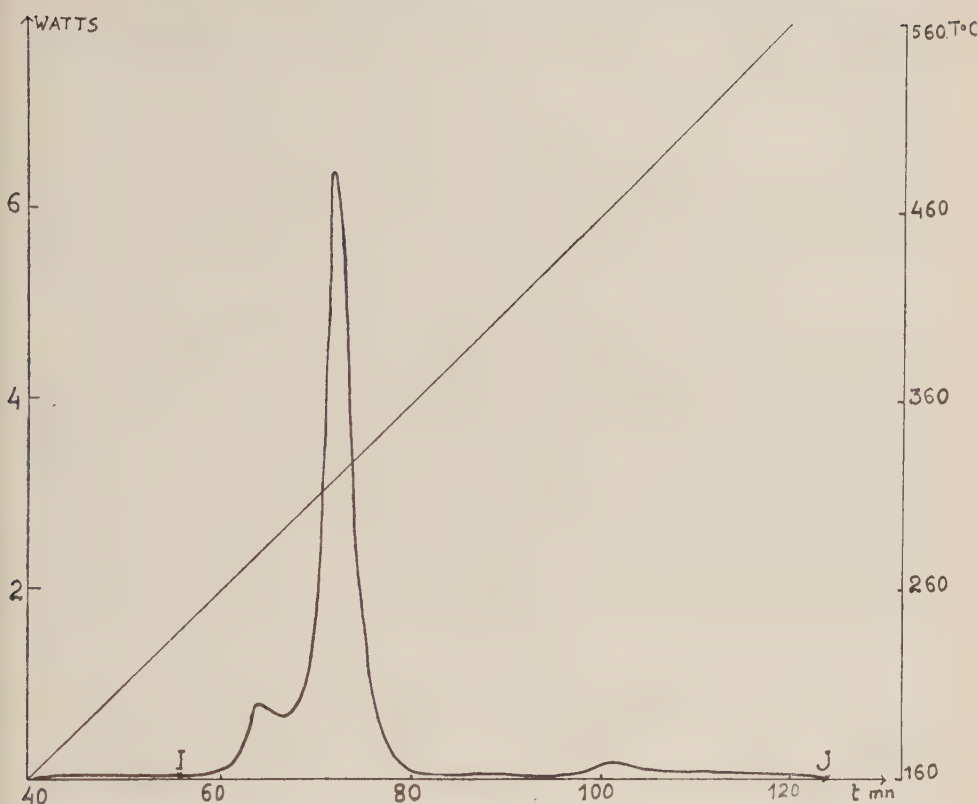


Fig. XVIII (échelle $\frac{1}{2}$).

Analyse enthalpique différentielle de la bayerite.

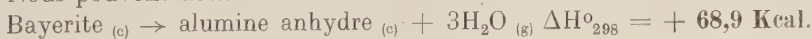
Nous admettons ici le même terme correctif que pour l'hydrargillite, c'est-à-dire :

$$\sum_{n=1}^{n=n} (H_{600}^0 - H_{298}^0) = + 3,3 \text{ Kcal.}$$

D'où finalement :

$$\Delta H_{298}^0 = + 72,2 - 3,3 = + 68,9 \text{ Kcal./mole}$$

Nous pouvons donc écrire :



Dans les mêmes conditions, nous avons trouvé pour l'hydrargillite une chaleur de déshydratation de + 70,4 Kcal./mole. Ce qui nous permet d'aboutir à une chaleur de transformation de :



Résultat très proche de celui qu'ont obtenu FRICKE et WULLHORST

(l. c.) par la détermination des chaleurs de dissolution dans l'acide fluorhydrique.

*
* *

De l'étude complète des évolutions des deux trihydrates, nous pouvons formuler la remarque suivante :

Il n'y a pas de différence fondamentale entre les deux modes de décomposition. Notons cependant que :

1° La bayerite se dissocie plus aisément que l'hydrargillite. En effet, la première commence à se déshydrater dès 160° C, alors que la seconde est stable jusqu'à 200° C dans nos conditions de chauffage. D'autre part, vers 360° C, au terme de la plus forte vitesse de dissociation, la bayerite atteint une composition sensiblement égale à $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ alors que l'hydrargillite a encore une teneur en eau de $0,65\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. De plus, dans l'intervalle de température (360 à 480° C), la vitesse de dissociation de la première est plus forte que celle de la seconde.

Ce degré de stabilité (bayerite $\rightarrow$ hydrargillite) est en accord avec les travaux de PETITJEAN (84) et les données thermochimiques que nous venons d'obtenir.

2° D'autre part, la phase anhydre apparaît bien plus tôt dans la bayerite. La réorganisation cristalline, décelable vers 400° C par les deux techniques d'analyse thermique et de thermogravimétrie, dans l'hydrargillite, ne l'est pas dans la bayerite. Ceci doit être rapproché de la différence d'évolution structurale que nous observons à la fin de décomposition. Comme aluminés anhydres, les rayons X ont permis d'identifier, dans les échantillons prélevés à partir de 500° C, les phases kappa' et éta quand nous partons de l'hydrargillite, et seulement la forme éta si notre produit de départ est la bayerite.

Enfin, mentionnons que la boehmite formée au cours de la déshydratation de l'hydrargillite n'est pas prépondérante parmi les produits décelés puisque l'analyse enthalpique différentielle a permis d'en calculer un pourcentage de 16 % du produit de départ.

CHAPITRE IV

ÉVOLUTIONS DES ALUMINES AMORPHES

Dans une étude sur les gels qui proviennent de la précipitation des sels d'aluminium par l'ammoniaque en excès, WILLSTATTER (122) a observé des différences importantes de constitution chimique des précipités obtenus. La morphologie, la structure et la solubilité dans les solutions acides diluées de ces gels amorphes varient considérablement au cours du vieillissement.

Le précipité fraîchement préparé, dénommé C α de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est amorphe. En présence d'eau, il se transforme en quelques heures en C β de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont le diagramme de diffraction présente quelques raies de la boehmite. Le gel C β évolue lentement dans l'eau pure, engendrant au bout de quelques mois un gel C γ de composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; cette évolution est grandement facilitée par la présence d'ammoniaque.

KOHLSCHUTTER et collaborateurs (123), reprenant les expériences de WILLSTATTER avec les hydroxydes d'aluminium obtenus par électrolyse d'une solution de sel dilué avec anode d'aluminium ou par action de l'eau sur l'aluminium amalgamé, ont abouti à des résultats semblables : mais les études aux rayons X permettent de préciser leur structure. La forme C α est amorphe ; après transformation en hydroxyde C β , une structure boehmite commence à apparaître. La forme finale C γ est un mélange de boehmite et de bayerite.

WEISER et collaborateurs (124) ont précipité l'alumine de solutions de nitrate, sulfate et chlorure d'aluminium au moyen d'une base minérale en se fixant différents pH de fin de précipitation. Les solides obtenus à partir du nitrate et du chlorure, en arrêtant l'addition de base à pH 5,5, sont des gels amorphes ayant une teneur plus ou moins forte en anions Cl^- ou NO_3^- .

LACROIX (125) constate que l'alumine commence à précipiter à pH 3,95 avec l'acide chlorhydrique 0,01N et que le pH de fin de précipitation est 11.

MARION et THOMAS (126) fixent à 7,7 le pH où l'on observe le maximum de précipitation de l'alumine à partir d'une solution à 0,02M de chlorure

d'aluminium par de la potasse. Ce pH croît en présence de fluorure et d'oxalate, et décroît en présence de sulfate, lactate et chlorure ; enfin, le citrate et le tartrate en provoquent une baisse brutale.

FUNAKI (120) et JDANOV (114) signalent que les solides initialement mal cristallisés obtenus par précipitation d'ions d' Al^{3+} en milieu ammoniacal, évoluent progressivement en boehmite, puis en bayerite, quand ils sont maintenus en contact avec les eaux-mères à la température ambiante.

THIESSEN et THATER (127) observent l'apparition de gels amorphes, puis de bayerite par hydrolyse en phase aqueuse d'alcoolate d'aluminium.

TEICHNER (66) a réalisé l'hydrolyse du méthylate d'aluminium par la vapeur d'eau ; les gels obtenus ont des structures désorganisées. Nous les avons utilisés au cours de notre étude. Ces matières premières ont été déjà décrites en détail dans le chapitre premier.

CALVET et collaborateurs (55) mentionnent que les gels précipités en milieu acide renferment plus d'anions que ceux précipités en milieu alcalin, et qu'ils sont amorphes aux rayons X. Les gels obtenus en milieu nettement alcalin (pH aux environs de 9) sont constitués essentiellement par de la pseudo-boehmite.

PRETTRE et collaborateurs (65) ont entrepris une étude systématique des solides obtenus par insolubilisation en milieu aqueux des ions Al^{3+} au moyen de l'ammoniaque, à divers pH de fin de précipitation. De tels solides renferment toujours des doses notables d'anions du sel d'aluminium employé. Les difficultés rencontrées par ces auteurs, dans le but d'éliminer ces anions, sans provoquer une réorganisation structurale des gels, leur ont suggéré d'abandonner les méthodes d'élaboration ou de purification en phase aqueuse pour opérer dans des solvants organiques. De cette façon, ils ont pu obtenir des solides à texture poreuse très développée, et uniquement formés d'alumines amorphes pures sous forme hydratée ou anhydre.

Plusieurs auteurs ont abordé l'étude du *vieillissement*, c'est-à-dire une évolution spontanée de la structure du gel.

D'après FRICKE (128) et HUTTIG (129), les gels fraîchement préparés, constitués par de la boehmite et d'une phase amorphe, présentent un ralentissement de la courbe de déshydratation pour la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le produit intermédiaire de l'évolution est caractérisé par un hydrate titrant à peu près $2\text{H}_2\text{O}$ et paraît constitué uniquement de boehmite. Le terme final est la bayerite. La durée totale du vieillissement est de l'ordre de douze mois pour des gels vieillis en présence d'air saturé de vapeur d'eau.

TRAVERS et CLAUSE (130) ont étudié aussi le vieillissement et la nature des gels conservés sous l'eau.

CALVET et collaborateurs (*l. c.*) ont effectué des essais de vieillissement accéléré des gels en mettant à profit le fait que l'évolution de ces phases est particulièrement rapide en milieu alcalin et chaud.

En abordant la même étude sur un gel obtenu par précipitation d'un sel d'aluminium par l'ammoniaque à pH inférieur à 5,5 et purifié ensuite à la

potasse alcoolique, M.-V. MATHIEU (131) a montré que le vieillissement en solutions acides se traduit par un retour à une phase désorganisée identique à celle ayant précédé les lavages. Ce chercheur mentionne par ailleurs que le vieillissement en milieu peu alcalin (eau distillée) est beaucoup plus rapide qu'en milieu plus concentré en ions OH^- (solutions alcalines).

* * *

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La préparation des alumines amorphes étudiées ici et leur dénomination ont été exposées dans le chapitre premier.

AMORPHE « 1 A' ». — Les enregistrements continus de la déshydratation par analyse thermique différentielle (courbe en trait plein) et par thermogravimétrie (courbe en traits interrompus) sont reproduits sur la figure XIX.

Utilisant l'enregistrement par points, nous avons prélevé des échantillons

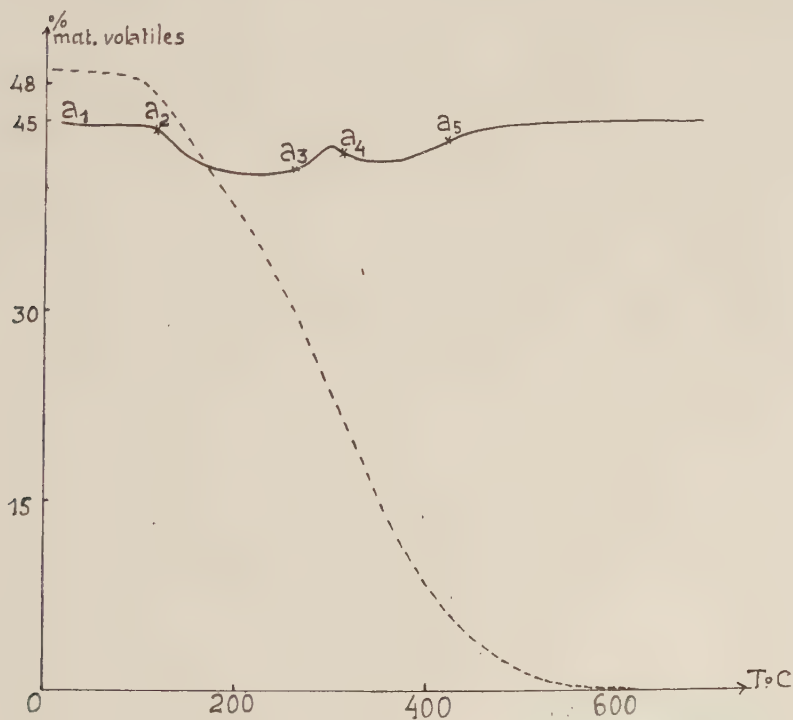


Fig. XIX.

Dissociation thermique de l'amorphe « 1 A ».

partiellement déshydratés dont les données analytiques sont représentées dans le tableau suivant :

TABLEAU VII.

Échantillons	T° C	Perte au feu en %	N ₂ O ₅ en %
<i>a</i> ₁	ord.	49,5	19,2
<i>a</i> ₂	116	47,7	»
<i>a</i> ₃	260	30	14,6
<i>a</i> ₄	308	24,4	11,7
<i>a</i> ₅	420	5	0,9

La comparaison des courbes de la figure XIX révèle des anomalies. Ainsi, le départ des matières volatiles qui se fait à vitesse sensiblement constante entre 150 et 400° C se traduit sur la courbe d'analyse thermique par une encoche endothermique peu accentuée entre *a*₂ et *a*₃ et par un pic exothermique entre les points *a*₃ et *a*₄. Aucun effet thermique important n'apparaît jusqu'à 750° C.

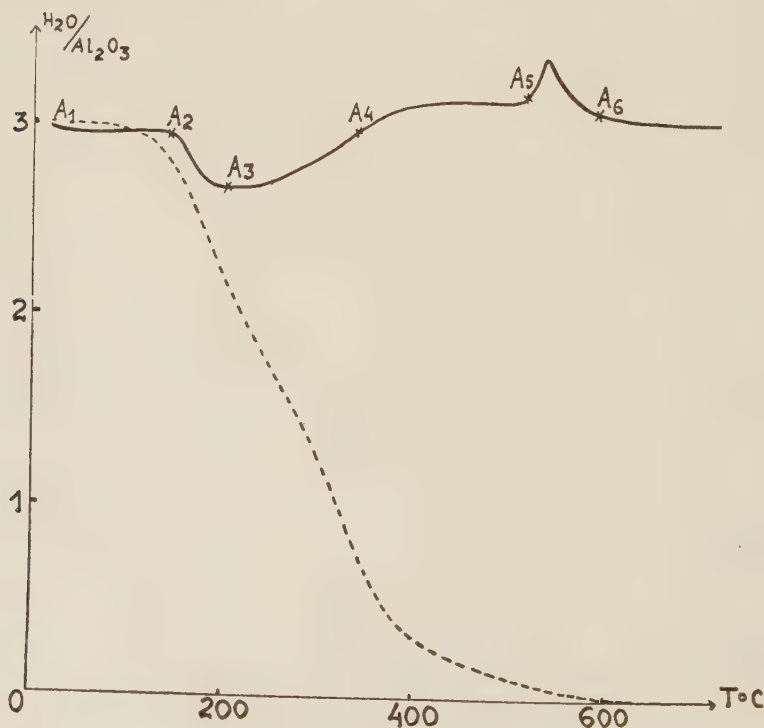


Fig. XX.
Dissociation thermique de l'amorphe « Am_{FV} ».

AMORPHE « Am_{FV} ». — Les évolutions thermique et chimique de ce solide sont suivies avec la même vitesse de chauffe de 8°/mn. Les résultats sont portés sur la figure XX.

Les produits déshydratés partiellement obtenus au cours de chauffages discontinus ont fait l'objet d'une étude spéciale dont les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU VIII.

Échantillons	T° C	Perte au feu en %	Formules	Surface (m ² /g)
A ₁	ord.	36,8	Al ₂ O ₃ .3 H ₂ O	580
A ₂	145	33,5	— .2,8 H ₂ O	»
A ₃	204	28	— .2,2 —	»
A ₄	340	12,5	— .0,8 —	»
A ₅	520	1,5	— .0,08 —	420
A ₆	595	ε	— .ε —	360

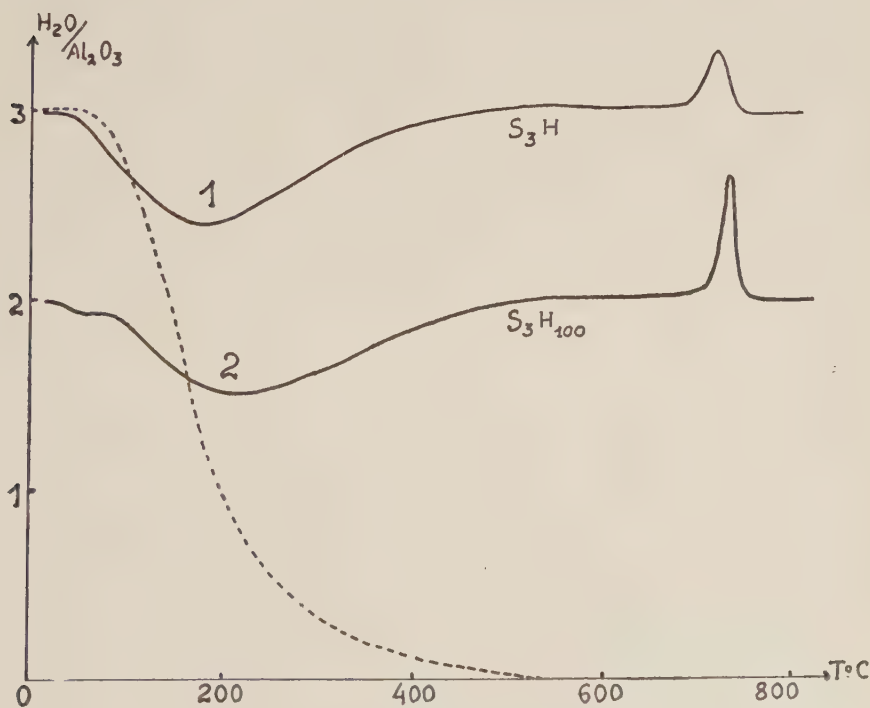


Fig. XXI.

Alumines amorphes préparées à partir du méthylate d'Al.

Ici, la perte d'eau qui se produit à vitesse sensiblement constante de 150 à 600° C ne se traduit par un effet thermique qu'entre 175 et 350° C. Au delà de A_4 , on observe une légère montée de température qui se termine par un pic nettement exothermique lorsque le solide est pratiquement anhydre. Ce pic correspond à une réorganisation structurale de la phase amorphe en alumine éta ; en effet, l'examen de l'échantillon A_6 par diffraction X fait par M. IMELIK révèle la présence de cette phase.

AMORPHES « S_3H » et « S_3H_{100} ». — Les résultats obtenus sur ces produits sont portés sur la figure XXI dans laquelle la courbe 1 est relative à l'analyse thermique différentielle du solide dénommé S_3H et à composition $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, la courbe 2 intéresse le produit S_3H_{100} titrant $1,8H_2O$, la courbe en traits interrompus représente la perte de poids du S_3H .

Ici, comme pour la plupart des aluminés amorphes en général, la déshydratation se fait à vitesse sensiblement constante, sans accident ni changement de pente. Cette dissociation se traduit par une encoche endothermique très étalée qui a lieu entre 80 et 450° C environ.

Le fait intéressant à signaler sur ces courbes est l'existence d'une encoche nettement exothermique se situant approximativement entre 700 et 760° C, et présumant une recristallisation d'une phase anhydre en une autre. Ce résultat est à rapprocher de celui qui a été obtenu par CALVET et collaborateurs (*l. c.*) qui ont décelé de la même manière, sur leurs gels amorphes, la transformation de l'alumine éta en thêta.

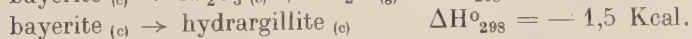
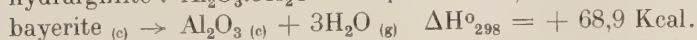
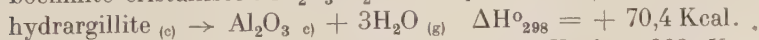
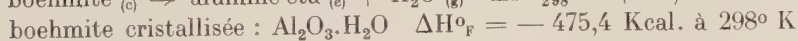
CONCLUSIONS

Deux objectifs principaux ont été visés dans l'exécution du présent travail :

1° Mettre en lumière les possibilités qu'offrent, dans l'étude du solide minéral, les méthodes d'investigation basées sur la thermicité des réactions.

2° Montrer dans quelle mesure ces méthodes, conjuguées à d'autres techniques, complètent les indications et apportent des précisions nouvelles sur les phénomènes chimiques dont le solide est le siège, contribuant ainsi à réduire le nombre souvent élevé des interprétations plausibles des faits observés.

Nous espérons avoir mené à bien la première partie de notre travail, en montrant dans l'étude de la dissociation des hydrates d'alumine comment l'analyse thermique différentielle permettait de déceler les différentes étapes de l'évolution. Cependant, comme le montre l'étude critique que nous avons faite, les indications ainsi obtenues ne sont que qualitatives, et nous avons dû faire appel à l'analyse enthalpique différentielle, technique nouvellement créée dans notre Laboratoire, pour mesurer la thermicité des différentes réactions qui transforment une phase hydratée bien cristallisée, en un solide anhydre. C'est ainsi que nous avons pu mesurer les chaleurs de réaction et déduire les chaleurs de formation suivantes :

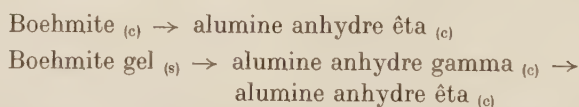


Mais nous avons également démontré que ces méthodes thermiques ne peuvent à elles seules apporter suffisamment de données pour étayer une explication complète des phénomènes observés. Aussi, pour atteindre notre deuxième objectif, avons-nous associé à ces techniques des études de structure, de texture et de composition chimique. Les résultats complémentaires qu'ont fournis la diffraction des rayons X, la mesure des surfaces spécifiques par la méthode B. E. T. et la thermogravimétrie, nous ont permis

de préciser et parfois de compléter le mécanisme des réactions de déshydratation des hydrates d'alumine. Mais, pour que puissent être valablement confrontés les résultats obtenus par ces différentes méthodes, nous avons dû nous imposer une discipline très sévère et travailler toujours dans des conditions rigoureusement identiques, contrairement à ce qu'ont fait la plupart des auteurs ayant étudié les mêmes processus.

La confrontation des résultats obtenus par l'utilisation simultanée des techniques mises en œuvre nous a permis de formuler les conclusions suivantes :

1° Sous la pression atmosphérique et au terme d'un chauffage rapide, les schémas du mécanisme de dissociation de la boehmite cristallisée et du gel correspondant peuvent être représentés ainsi :

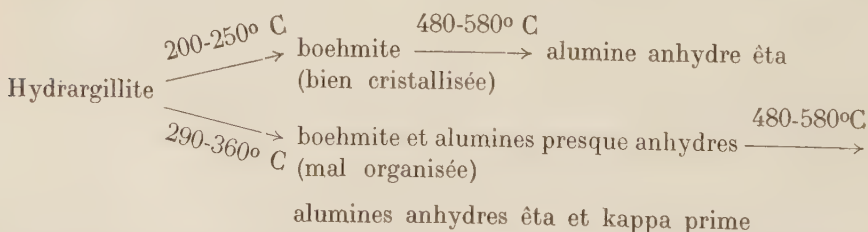


La phase d'alumine anhydre gamma ne s'observe que pour le gel. Par contre, notre protocole de chauffage rapide limité à 900° C n'a pas permis d'observer l'évolution ultérieure du solide anhydre qu'ont obtenue IMELIK, PETITJEAN et PRETTE (83) :

Boehmite_(c) → alumine ϵ → θ prime → θ → α
au cours de chauffages incomparablement plus prolongés.

D'autre part, alors que dans la boehmite cristallisée, texture et état d'hydratation évoluent parallèlement, la déshydratation du gel, jusqu'à 600° C, n'a pratiquement pas modifié la texture poreuse préexistante.

2° En ce qui concerne l'hydrargillite, les résultats expérimentaux que nous avons obtenus permettent de donner le mécanisme de dissociation suivant :



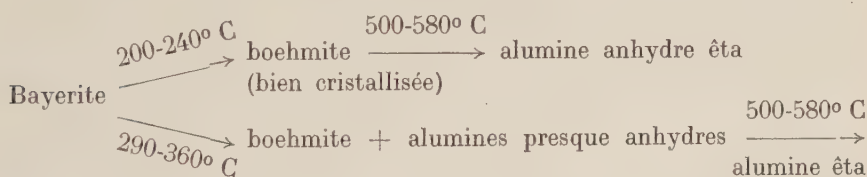
mécanisme qui est à rapprocher de celui formulé par DE BOER et collaborateurs (104) et qui précise le schéma plus sommaire :

Hydrargillite → boehmite → alumines ϵ et κ prime
avancé par BLANCHIN (92) sur la base de traitements entraînant la simultanéité, dans l'échelle des températures, des deux mécanismes possibles de

dissociation de l'hydrargillite. Par alumines presque anhydres, il faut entendre certaines phases à teneur très faible en eau dont la limite serait l'alumine à structure spinelle de formule $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ d'après DE BOER et HOUBEN (132).

Les formes d'alumines anhydres identifiables ici à partir de 500°C sont les alumines ϵ ta et kappa prime. Nous avons vu que la dissociation thermique de la boehmite cristallisée conduit dans les mêmes conditions à la formation de l'alumine ϵ ta seulement. La forme kappa prime identifiable résulterait d'évolutions n'impliquant pas nécessairement la transformation préalable de l'hydrargillite en boehmite ou du moins en boehmite bien cristallisée, analogue à celle étudiée au chapitre II. Par contre, nous n'avons pas observé le passage par la forme anhydre intermédiaire, l'alumine khi, décrite dans le mécanisme d'évolutions proposé par BROWN, CLARK et ELLIOTT (56).

3° Quant à la bayerite, son mode de dissociation ne présente pas de différence fondamentale avec celui de l'hydrargillite. Nous pouvons formuler l'hypothèse du schéma de décomposition suivant :



Néanmoins, la bayerite se dissocie plus aisément que l'hydrargillite. De plus, la phase anhydre apparaît plus tôt dans l'échelle des températures. Pour ce trihydrate, contrairement à ce qui se passe pour l'hydrargillite, les analyses thermiques n'ont pas décelé de réorganisation cristalline vers 400°C . Ceci est à rapprocher de la différence d'évolution structurale que nous observons à la fin de décomposition des deux trihydrates. La forme ϵ ta est la seule alumine anhydre identifiable dans les échantillons de bayerite prélevés à partir de 500°C , alors que la dissociation de l'hydrargillite amène dans les mêmes conditions la formation d'alumine kappa prime aux côtés de l'alumine ϵ ta.

4° Enfin, les résultats obtenus sur quelques alumines amorphes ne nous ont pas permis de formuler des conclusions générales. Notons cependant que la déshydratation de ces alumines s'effectue en général très progressivement, à vitesse assez faible et régulière, ce qui se traduit dans les courbes d'analyse thermique par une encoche endothermique peu accentuée et s'étendant sur un intervalle de température bien plus large que pour les formes cristallisées. De plus, les crochets nettement exothermiques sur ces courbes nous ont permis de conclure au passage d'une forme anhydre en

une autre, tel est le cas en particulier des alumines amorphes obtenues en hydrolysant le méthylate d'aluminium par la vapeur d'eau à 25 ou 100° C.

Bien entendu, nous ne prétendons nullement avoir épuisé le sujet. D'autres techniques et de nouveaux perfectionnements des méthodes existantes sont susceptibles d'apporter de nouvelles précisions sur le mécanisme de déshydratation des hydrates d'alumine qui, au fur et à mesure que s'améliorent les moyens d'investigation du solide minéral, révèle de nouveaux aspects, dont certains, comme ces processus exothermiques que nous avons mis en évidence, imposeront d'importantes modifications des conceptions actuelles sur les réactions de l'état solide.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) HONDA : *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 1915, **4**, 97.
- (2) GUICHARD : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1925, **37**, 62-251-381; 1926, **39**, 1113.
- (3) MAC BAIN et BAHR : *J. A. C. S.* 1926, **48**, 690.
- (4) BARRETT, BIRNIE et COHEN : *J. A. C. S.* 1940, **62**, 2839.
- (5) G. UUBAIN : *C. R.* 1912, **154**, 347.
- (6) ANDERSON : *Trans. Farad. Soc.* 1915, **11**, 69.
- (7) GREGG : *J. Chem. Soc.* 1946, p. 561.
- (8) Ch. et I. EYRAUD : *Cat. Soc. Fr. Phys.* 50^e exposition, 1953, 163-168.
- (9) IMELIK, TEICHNER et CARTERET : *J. Chim. Phys.* 1951, **48**, 438.
- (10) BERNARD, PERNOUX et TEICHNER : *J. Chim. Phys.* 1952, **49**, 147.
- (11) TEICHNER et PERNOUX : *Clay. Min. Bull.* 1951, **1**, 145.
- (12) PERNOUX : Thèse Paris 1953.
- (13) J. LECOMTE : *J. Phys. et Rad.* 1945, **6**, 22; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1948, p. 764.
- (14) DUVAL et J. LECOMTE : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1953, p. 203.
- (15) PETITJEAN et ORSINI : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1954, **21**, 898.
- (16) TEICHNER et MORRISON : *Trans. Far. Soc.* (sous presse).
- (17) BRUNAUER, EMMETT et TELLER : *J. A. C. S.* 1935, **57**, 1754 et 1938, **60**, 309.
- (18) TEICHNER : Thèse Lyon 1950.
- (19) BARRETT, JOYNER et HALENDA : *J. A. C. S.* 1951, **73**, 373.
- (20) Ch. EYRAUD : *C. R.* 1954, **238**, 1511.
- (21) LE CHATELIER : *Bull. Soc. Fr. Minéral.* 1887, **10**, 204.
- (22) AUSTEN : *Proc. Inst. Mech. Eng.* 1899, **35**.
- (23) BURGESS : *US. Bur. of Stand. Bull.* 1909, **5**, 199-225.
- (24) WALLACH : *C. R.* 1913, **158**, 48-49.
- (25) FENNER : *Am. Journ. Sci.* 1913, 4^e sér. **36**, 331-384.
- (26) HOULDWORTH et COBB : *Trans. Cér. Soc.* 1923, **22**, 111 et 345.
- (27) HOULDWORTH et COBB : *Tr. Cér. Soc.* 1924, **23**, 284.
- (28) SOSMAN : *New-York*, 856, p. 1927.
- (29) AGAFNOFF : *Trans. 3rd Int. Congr. Soil Soc.* 1935, **3**, 74-78.
- (30) AGAFNOFF et JOURAVSKY : *C. R.* 1934, **193**, 1356-58.
- (31) KERR et KULP : *Am. Mineral.* 1948, **33**, 387-419.
- (32) BECK : *Am Mineral.* 1950, **35**, 508-524.
- (33) HENDRICKS, GOLDRICH et NELSON : *Econ. Geol.* 1946, **41**, 41.
- (34) DE LEENHEER : *Med. Landb. hogeschool en Opz. Stat. Gent.* 4.
- (35) PIETERS : *Com. pers.*

- (36) H. LONGCHAMON : *Bull. Soc. Fr. Min.* 1936, **59**, 145 et 1937, **60**, 232.
- (37) CAILLÈRE : *Trans. Int. Cér. Congr. Maastricht* 1948.
- (38) CAILLÈRE et HENIN : *Verres et Sil. Ind.* 1947, **12**.
- (39) CAILLÈRE, HENIN et TURC : *C. R.* 1946, **223**, 383-4.
- (40) CAILLÈRE et HENIN : *Ann. Agron.* 1947, **13**, 23-73.
- (41) HENDRICKS et ALEXANDER : *Soil Sci.* 1939, **48**, 257-271.
- (42) NORTON : *J. A. Cer. Soc.* 1939, **22**, 54-63.
- (43) GRIM et ROWLAND : *Am. Mineral.* 1942, **27**, 746-76 et 801-818.
- (44) GRIM et ROWLAND : *J. Am. Cer. Soc.* 1944, **27**, 65-76.
- (45) KELLEY et PAGE : *Soil Sci. Soc. of Am. Proc.* 1942, **7**, 175-181.
- (46) SPELL, BERKELHAMER, PASK et DAVIES : *US Bur. of Mines. Techn. pap.* 1945, **664**, 81.
- (47) MACKENZIE : *Trans. 4th Int. Cong. Soil Sci.* II : 1950, p. 55-59.
- (48) ARENS : *Trans. 4th Int. Cong. Soil Sci.* III : 1950, p. 26-27.
- (49) JEFFRIES : *Soil Sci. Soc. of Amer. Proc.* 9 : 1944, p. 86-91.
- (50) JAFFRAY : *C. R.* 1947, **224**, 1346 et 1947, **225**, 106.
- (51) G. SABATIER : *C. R.* 1952, p. 574.
- (52) ARENS : Thèse Wageningen 1951.
- (53) SOULE : *J. Phys. Rad. Fr.* 1952, **13**, 516-20.
- (54) Y. TRAMBOUZE : *C. R.* 1950, **230**, 1169 et Thèse Lyon 1950.
- (55) CALVET, BOIVINET, NOËL, MAILLARD, TERTIAN : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1953, **20**, 99.
- (56) BROWN, CLARK et ELLIOTT : *J. Chem. Soc.* 1951, p. 84.
- (57) TRAN-HUU-THE et M. PRETTRE : *C. R.* 1952, **234**, 1366.
- (58) Y. TRAMBOUZE, TRAN-HUU-THE, M. PERRIN et M.-V. MATHIEU : *J. Chim. Phys.* 1954, **51**, 425-429.
- (59) Ch. EYRAUD : *Technica*, oct. 1954 p. 2-4.
- (60) KRIEGER : *Anal. Chem.* 1944, **16**, 398.
- (61) FARKAS et MELVILLE : *Experimental Methods in Gas Reactions*, Mc Millan, Londres 1939.
- (62) EMMETT et BRUNAUER : *J. A. C. S.* 1937, **59**, 310 et 1553.
- (63) FABRE et Société d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine : *Br. Fr.* 1949 N° 953.048.
- (64) GOULD : *Ind. Eng. Chem.* 1945, **37**, 797.
- (65) B. IMELIK, M.-V. MATHIEU, M. PRETTRE et S. TEICHNER : *J. Chim. Phys.* 1954, **51**, 651-62.
- (66) S. TEICHNER : *C. R.* 1953, **237**, 810 et 900.
- (67) BOEHM : *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1925, **149**, 203.
- (68) DE LAPPARENT : *C. R.* 1927, **184**, 1661.
- (69) TOSTERUD : *Canadian Patent* 285.147. Nov. 1928. — *US Patent* 1953, 201 Av. 1934.
- (70) HUTTIG, WITTGENSTEIN et PETER : *Kolloid Z.* 1931, **54**, 141.
- (71) FRICKE et SEVERIN : *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1932, **205**, 287.
- (72) HUTTIG et WITTGENSTEIN : *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1928, **171**, 323, et 1930, **187**, 1.
- (73) EWING : *J. Chem. Phys.* 1935, **3**, 203 et 420.
- (74) HOPPE : *Z. Krystall.* 1940, **10**, 73.
- (75) REICHERTZ et YOST : *J. Chem. Phys.* 1946, **14**, 495.
- (76) ERVIN : *Acta Kryst.* 1952, **5**, 103.

- (77) A.-S. RUSSELL : *Alumina Properties* ALCOA, Pittsburg 1953, p. 28.
- (78) BAUMEISTER et FULDA : *Aluminium*, 1943, **25**, 97.
- (79) GINSBERG et KOSTER : *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1953, **271**, 41.
- (80) LALANDE, MC CARTER et SANBORN : *Ind. Eng. Chem.* 1944, **36**, 99.
- (81) STUMPF, RUSSELL, NEWSAME et TUCKER : *Ind. Eng. Chem.* 1950, **42**, 1398.
- (82) THIBON, CHARRIER et TERTIAN : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1951, **18**, 384.
- (83) B. IMELIK, M. PETITJEAN et M. PRETTRE : *C. R.* 1953, **236**, 1278-80.
- (84) PETITJEAN : Thèse Lyon 1955.
- (85) RUSSELL et COCHRAN : *Ind. Eng. Chem.* 1950, **42**, 1336.
- (86) Ch. EYRAUD, R. GOTON, Y. TRAMBOUZE, TRAN-HUU-THE et M. PRETTRE : *C. R.* 1955, **240**, 862.
- (87) MILLIGAN : *J. Phys. Chem.* 1940, p. 1981.
- (88) JELLINEK et FANKUCHEN : *Ind. Eng. Chem.* 1949, **41**, 2259.
- (89) VISSER : *Bull. Ass. Fr. Techn. Pétrole* 1950, **80**, 3.
- (90) JAYARAMAN et SRIKANTAN : *J. Indian Chem. Soc.* 1949, **26**, 63.
- (91) L. BLANCHIN, B. IMELIK et M. PRETTRE : *C. R.* 1951, **233**, 1106.
- (92) L. BLANCHIN : Thèse Lyon 1952.
- (93) PAPEE : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1955, **1**, 14-35.
- (94) WEISER et MILLIGAN : *J. Phys. Chem.* 1934, **38** et *Chem. Rev.* 1939, **25**, 1.
- (95) LAUBENGAYER et WEISS : *J. A. C. S.* 1943, **14**, 209.
- (96) TRAVERS et CLAUSE : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1946, **14**, 207.
- (97) TAYLOR : *J. Soc. Chem. Ind. G. B.* 1948, **68**, 23.
- (98) L. BLANCHIN, B. IMELIK et M. PRETTRE : *C. R.* 1951, **233**, 1029.
- (99) CALVET, BOIVINET, THIBON, MAILLARD : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1951, **18**, 402.
- (100) DAY et HILL : *Nature* 1952, **170**, 539 et *J. Phys. Chem.* 1953, **57**, 946.
- (101) L. BLANCHIN, B. IMELIK et M. PRETTRE : *C. R.* 1953, **236**, 1025.
- (102) PRETTRE, IMELIK, BLANCHIN et PETITJEAN : *Angew. Chem.* 1953, **65**, 549.
- (103) EYRAUD, GOTON et PRETTRE : *C. R.* 1954, **238**, 1028.
- (104) DE BOER, FORTUIN et STEGGERDA : *Proc. Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen*, 1954, **57B**, 170-180.
- (105) PAPEE, CHARRIER, TERTIAN et HOUSSEMAINE : *Cong. de l'Aluminium*, Paris 1954.
- (106) *Select. Val. of Chem. Thermo. Proper. Nat. Bur. Stds* 1948.
- (107) *Select. Val. of Chem. Thermo. Proper. Nat. Bur. Stds* 1951.
- (108) ROTH, WIRTHS et BERENDT : *Z. Elektrochem.* 1942, **48**, 264-7.
- (109) *Select. Val. of Chem. Thermo. Proper. Nat. Bur. Stds* 1949.
- (110) S.-N. KUZNETZOV : *J. Applied Chem. URSS*, 1950, **23**, 1265-8.
- (111) FUNAKI et UCHIMURA : *J. Chem. Soc. Japan*, 1952, **55**, 135-7.
- (112) WILLSTATTER, KRAUT et EBACHER : *Berichte*, 1925, **58**, 2453.
- (113) FRICKE : *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1928, **175**, 249 et 1929, **179**, 287.
- (114) JDANOV et RAZMANOVA : *C. R. Aca. Sci. URSS*, 1951, **15**, 202.
- (115) FRICKE et WULLHORST : *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1932, **205**, 127.
- (116) SCHMAH : *Naturforsch* 1946, **1**, 323.
- (117) HERMANN et STIPETIC : *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1950, **261**, 249.
- (118) MONTERO : *Ricerca Sci. Progr.* 1942, **13**, 565.
- (119) UNMACK : *Second Int. Cong. of Cristallography Stockholm*, 1951.
- (120) FUNAKI : *J. Electrochem. Ass. Japan* 1942, **10**, 103.
- (121) IMELIK, PETITJEAN et PRETTRE : *C. R.* 1954, **238**, 900.
- (122) WILLSTATTER et KRAUT : *Berichte* 1923, à partir de 56B, 149.

- (123) KOLSCHUTTER et BEUTLER : *Helv. Chim. Acta* 1931, **14**, 305.
KOLSCHUTTER, BEUTLER, SPRENGER et BERLIN : *Helv. Chim. Acta* 1931
14, 3.
- (124) WEISER, MILLIGAN et PURCELL : *Ind. Eng. Chem.* 1940, **32**, 1487, et
1941, **33**, 669.
- (125) LACROIX : *Anal. Chem. Acta* 1947, **1**, 260-90.
- (126) MARION et THOMAS : *J. Colloid Sci.* 1946, **1**, 221-34.
- (127) THIESSEN et THATER Z. : *Anorg. Chem.* 1929, **181**, 417.
- (128) FRICKE : *Kolloid Zeit.* 1924, **49**, 229.
- (129) HUTTIG et KOSTELITZ : *Zeit. Anorg. Allgem. Chem.* 1930, **187**, 11.
- (130) TRAVERS et CLAUSE : *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1947, **14**, 209.
- (131) M.-V. MATHIEU : Thèse Lyon 1955.
- (132) DE BOER et HOUBEN : *Proceedings of the International symposium on the
reactivity of solids.* Gothenburg 1952, partie I p. 237-244.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER. — Techniques expérimentales et matières premières .	21
Techniques expérimentales	21
Matières premières	29
CHAPITRE II. — Évolutions de la boehmite cristallisée et du gel de boehmite.	33
A) Boehmite cristallisée	33
Évolutions thermique et chimique	35
Évolution de texture	38
Évolution de structure	40
Mesure de la chaleur de déshydratation	40
B) Gel de boehmite	44
CHAPITRE III. — Évolutions de l'hydrargillite et de la bayerite	49
A) Hydrargillite	49
Évolutions thermique et chimique	52
Évolution texturale	54
Évolution structurale	56
Mesure de la chaleur de déshydratation	57
B) Bayerite	61
Évolutions thermique et chimique	62
Évolution de texture	63
Évolution structurale	64
Mesure de la chaleur de déshydratation	66
CHAPITRE IV. — Évolutions des alumines amorphes	69
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	75
BIBLIOGRAPHIE	79
TABLE DES MATIÈRES	83
DEUXIÈME THÈSE : Imperfections des cristaux presque parfaits	85

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Imperfections des cristaux presque parfaits.

VU :

Les Membres du Jury,
M. PRETTRE, *Président.*

R. PÂRIS, R. BERNARD, J. CUEILLERON,
Examineurs.

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
DOUIN.

VU ET ACCORDÉ LE PERMIS D'IMPRIMER :

Lyon, le 18 mai 1955.

Le Recteur,
ALLIX.

Imprimerie EMMANUEL VITTE
177, Avenue Félix-Faure, LYON

— 50.638 —

